国際事務局 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

JP

世界知的所有権機関



(51) 国際特許分類6

C07D 285/06, 417/04, A01N 43/82

A1 (11) 国際公開番号

WO98/14437

(43) 国際公開日

1998年4月9日(09.04.98)

(21) 国際出願番号

PCT/JP97/03467

(22) 国際出願日

1997年9月29日(29.09.97)

(30) 優先権データ

特願平8/278948

1996年9月30日(30.09.96)

(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 日本農薬株式会社(NIHON NOHYAKU CO., LTD.)[JP/JP] 〒103 東京都中央区日本橋1丁目2番5号 Tokyo, (JP)

(72) 発明者;および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ)

津幡健治(TSUBATA, Kenji)[JP/JP]

〒586 大阪府河内長野市大矢船北町8-9 Osaka, (JP)

嶋岡孝史(SHIMAOKA, Takashi)[JP/JP]

〒591 大阪府堺市北花田町4丁90-18 Osaka, (JP)

三瓶 修(SANPEI, Osamu)[JP/JP]

〒586 大阪府河内長野市市町1395-1-205 Osaka, (JP)

谷山吉隆(TANIYAMA, Yoshitaka)[JP/JP]

〒274 千葉県船橋市薬円台6丁目8-13-101 Chiba, (JP)

高木和裕(TAKAGI, Kazuhiro)[JP/JP]

〒550 大阪府大阪市西区北堀江4丁目12-10-1124 Osaka, (JP)

西口 勉(NISHIGUCHI, Tsutomu)[JP/JP]

〒586 大阪府河内長野市市町1395-1-203 Osaka, (JP)

田島崇吉(TAJIMA, Soukichi)[JP/JP]

〒558 大阪府大阪市住吉区長居2丁目10-9-301 Osaka, (JP)

(74) 代理人

弁理士 浅村 皓, 外(ASAMURA, Kiyoshi et al.)

〒100 東京都千代田区大手町2丁目2番1号

新大手町ビル331 Tokyo, (JP)

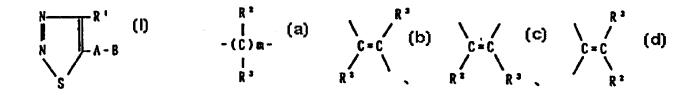
(81) 指定国 AU, CA, CN, KR, RU, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

添付公開書類

国際調査報告書

(54)Title: 1,2,3-THIADIAZOLE DERIVATIVES AND SALTS THEREOF, DISEASE CONTROLLING AGENTS FOR AGRICULTURAL AND HORTICULTURAL USE, AND METHOD FOR THE USE THEREOF

(54)発明の名称 1,2,3ーチアジアゾール誘導体又はその塩類及び農園芸用病害防除剤ならびにその使用方法



(57) Abstract

1,2,3-Thiadiazole derivatives of general formula (I) and salts thereof, disease controlling agents containing the derivatives or salts as the active ingredients, and a method for the use of the same, wherein R^1 is H, C_1 - C_4 (halo)alkyl, a 5- or 6-membered heterocyclic group containing 1 to 3 heteroatoms which may be the same or different from each other and are selected from among O, N and S, or the like; A is (a), (b), (c), (d) (wherein R^2 and R^3 are each H, halogeno, cyano, formyl, alkylthio, alkoxycarbonyl, substituted or unsubstituted phenyl or the like, or alternatively R^2 and R^3 may be united to form a C_2 - C_6 alkylene which is optionally interrupted by -O-, -S(O)_n - (wherein n is 0 to 2), -CO- or -NR⁸- (wherein R^8 is H, halogeno or the like), thus forming a 3- to 7-membered ring); B is cyano, an optionally substituted 5- or 6-membered heteroxyclic group containing 1 to 3 heteroatoms selected from among O, N and S, or the like; and m is 0 to 4.

(57) 要約

一般式(I)

$$\begin{array}{c|c}
 & R \\
 & R \\
 & A - B
\end{array}$$

〔式中、 R^1 はH、(ハロ) C_1 - C_4 アルキル、同一又は異なっても良く、 $1\sim 3$ 個のO、N又はSを有する $5\sim 6$ 員へテロ環等、Aは

(式中、 R^2 及び R^3 はH、ハロゲン、シアノ、ホルミル、アルキルチオ、アルコキシカルボニル、置換又は非置換フェニル等、又は R^2 及び R^3 は一緒になって-0-、-S(0)n- (nは0~2)、-C0-又は- NR^8 - (R^8 はH、ハロゲン等)で中断されても良い C_2 - C_6 アルキレン基により3~7員環を形成することもできる。)、Bはシアノ、又はO、N又はSから選択される1~3個の Λ -ロ原子を有する置換されてもよい5~6員 Λ -ロ環等、Mは0~4)を示す。〕で表される1, 2, 3-チアジアゾール誘導体又はその塩類、及び該誘導体又はその塩類を有効成分とする農園芸用病害防除剤並びにその使用方法。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に記載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AAAAABBEFG J RY AFGH I MNU Z EKE	アアオオアボバベブブベブでカ中コスコカ中キチドデエスルニバギギガンジルゲアゴストル ーッツマトア リー・バコ ーニアフリジエ ア カー・バコーニア ア リー・ジン サー・ジン カー・バコーニア ア カー・バコーニア ア カー・バコーニア ア カー・バコーニア ア カー・バコーニア ア カー・バコーニア ア カー・ア カー・ア カー・ア カー・ア カー・ア カー・ア カー・ア ア カー・ア カー・	SIRABEHMNWRUDELSTPEGPRZCI	スフフガ英クガガギギギハイアイアイ日ケキ朝大カセリペィラボ国ルーンニニリンンイスイタ本ニル鮮韓ザンとンフス ア ア ザー・サー・サー・シンン・ラス ア ア サー・シン・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・・	LLSTUVCOGK LNRWXELOZLTOUD MKW MMRWXELOZLTOUD	スリレリルラモモママラマモモマメニオノニポポルロスリーン・カー・テルダケヴリンーラキジラルュールーシーカー・アー・カー・アカア・カー・アカア・カー・アカア・カー・アカア・カー・アカア・カー・アカア・カー・アカア・カー・アカア・カー・アカー・カー・アカー・カー・アカー・カー・アカー・カー・アカー・カー・アカー・カー・アカー・カー・アカー・カー・アカー・カー・カー・カー・カー・カー・カー・カー・カー・カー・カー・カー・カー・カ	SSSSSSTTTTTTTUUUUVYZ	スシススシセスチトタトトトウウ米ウヴユジンススシセスチトタトトトウウ米ウユジンエオウェージルルリクガ国ズィーンパーボーニャル・カン タニ ーナ スメージ・ドーンルアネ ド シス ド タムビンルアアネ ド シス ド タムビンルスシセスチトタトトトウウ米ウヴュジンススシセスチトタート
----------------------------------	---	---------------------------	--	--	---	----------------------	--

WO 98/14437

明 細 書

1, 2, 3-チアジアゾール誘導体又はその塩類及び農園芸用病害防除剤ならびにその使用方法

5

発明の属する技術分野

本発明は、1,2,3-チアジアゾール誘導体又はその塩類及び該化合物を有 効成分として含有する農園芸用病害防除剤並びにその使用方法に関するものであ る。

10 背景技術

1, 2, 3-チアジアゾール類に関して、特開平2-149579号公報には中枢神経疾患治療剤として、特開昭54-9272号公報、特開平3-181463号公報、同4-234881号公報、カナダ特許第947297号公報等に除草剤又は植物成長調節剤として開示され、WO9501340号公報及び特開15 平7-252242号公報には殺菌剤として開示されている。

発明の開示

本発明者等は新規な農園芸用病害防除剤を創出すべく、鋭意研究を重ねた結果、本発明の一般式(I) で表される1, 2, 3-チアジアゾール誘導体又はその塩類が文献未記載の新規化合物であり、農園芸用病害防除剤として有用であることを20 見いだし、本発明を完成させたものである。

本発明は一般式(I)



25

 を有する置換フェニル基、同一又は異なっても良く、1~3個の酸素原子、窒素原子又は硫黄原子を有する5~6員ヘテロ環、又は同一若しくは異なっても良く、ハロゲン原子、シアノ基、水酸基、メルカプト基、C₁-C₄ アルキル基、C₁-C₄ アルキル基、C₁-C₄ アルコキシ基、C₁-C₄ アルキルチオ基、カルボニル基、カルボキシル基、カルボキシルボニルを、C₁-C₄ アルコキシカルボニルを、C₁-C₄ アルコキシカルボニルを、C₁-C₄ アルキル基、アミノ基、同一又は異なっても良く、1~2個のC₁-C₄ アルキル基又はフェニル基より選択される置換基を有する置換アミノ基、カルバモイルを、同一又は異なっても良く、1~2個のC₁-C₄ アルキル基又はフェニル基より選択される置換基を有する置換カルバモイルを、カルバモイルC₁-C₄ アルキル基又はフェニルをより選択される置換基を有する置換カルバモイルを、アルキルをではフェニルをより選択される置換基を有する置換カルバモイルの、アルキルをではフェニルをより選択される置換基を有する置換カルバモイルの、アルキルをでは関大される1~4個の置換基を有し、同一又は異なっても良く、1~3個の酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子を有する置換5~6員ヘテロ環を示し、Aは

15 R²

(C)m
(R³

(式中、R²及びR³は同一又は異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ホルミル基、C₁-C₄ アルキル基、C₁-C₄ アルキルチ 20 オ基、C₁-C₄ アルキルスルフィニル基、C₁-C₄ アルキルスルホニル基、C₁-C₄ アルキルカルボニル基、C₁-C₄ アルコキシカルボニル基、フェニル基、同一又は異なっても良く、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、C₁-C₄ アルキル基、ハロC₁-C₄ アルキル基、C₁-C₄ アルコキシ基、ハロC₁-C₄ アルコキシ基、C₁-C₄ アルコキシカルボニル基から選択される1~5個の置換基を有する置換フェニル 25 基、フェニルカルボニル基、又は同一若しくは異なっても良く、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、C₁-C₄ アルキル基、又はC₁-C₄ アルコキシカルボニル基から選択される1~5個の置換基を環上に有する置換フェニルカルボニル基を示し、R²及びR³は一緒になって-0- 、-S(0)n- (式中、nは0~2の整数を示す。)、-C0-又は

-NR 8 -

(式中、 R^B は水素原子、ホルミル基、 C_1 - C_8 アルキル基、ハロ C_1 - C_4 アルキル 基、 C_2 - C_4 アルケニル基、ハロ C_2 - C_4 アルケニル基、 C_2 - C_4 アルキニル基、ハロ 5 C₂-C₄ アルキニル基、C₁-C₄ アルキルチオ基、C₁-C₄ アルキルスルフィニル基、 C₁-C₄ アルキルスルホニル基、C₁-C₄ アルキルカルボニル基、C₁-C₄ アルコキシ カルボニル基、カルバモイル基、同一又は異なっても良く、C₁-C₄ アルキル基又 はフェニル基から選択される1~2個の置換基を有する置換カルバモイル基、フ ェニル基、同一又は異なっても良く、ハロゲン原子、シアノ基、水酸基、C1-C4 アルキル基、 C₁-C₄アルコキシ基、又はC₁-C₄ アルコキシカルボニル基から選択 される1~5個の置換基を有する置換フェニル基、フェニルC₁-C₄アルキル基、 同一又は異なっても良く、ハロゲン原子、シアノ基、水酸基、C₁-C₂ アルキル基、 C_1-C_4 アルコキシ基、又は C_1-C_4 アルコキシカルボニル基から選択される $1\sim 5$ 個の置換基を環上に有する置換フェニルC₁-C₄ アルキル基、フェニルカルボニル 15 基、又は同一若しくは異なっても良く、ハロゲン原子、シアノ基、水酸基、C₁ -C, アルキル基、 C,-C,アルコキシ基、又はC,-C, アルコキシカルボニル基から 選択される1~5個の置換基を環上に有する置換フェニルカルボニル基を示す。) で示される基で中断されても良いC2-C6アルキレン基により3~7員環を形成す ることもでき、該3~7員環は1以上の同一又は異なっても良いハロゲン原子又 20 はC₁-C₄ アルキル基から選択される置換基を有することもできる。mは0~4の 整数を示す。)、

25

(式中、R²及びR³は前記に同じ。)、

$$C = C$$

$$R^{2}$$

$$R^{3}$$

(式中、R²及びR³は前記に同じ。)、 又は

C = C

5

(式中、R²及びR³は前記に同じ。)

を示し、BはAの定義中、mが0の場合、シアノ基、同一又は異なっても良く、酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子から選択される $1\sim3$ 個のヘテロ原子を有す10 る $5\sim6$ 員ヘテロ環、同一又は異なっても良く、ハロゲン原子、シアノ基、水酸基、メルカプト基、 C_1-C_4 アルキル基、 C_1-C_4 アルコキシ基、 C_1-C_4 アルキルチオ基、カルボニル基、カルボキシル基、カルボニル基、 C_1-C_4 アルコキシカルボニル基、 C_1-C_4 アルコキシカルボニル基、 C_1-C_4 アルコキシカルボニル基、アミノ基、同一又は異なっても良く、 $1\sim2$ 個の $1-C_4$ アルキル基又はフェニル基により置換されたアミノ基、カルバモイル基、同一又は異なっても良く、 $1\sim2$ 個の $1-C_4$ アルキル基又はフェニル基により置換されたカルバモイル基、カルバモイル $1-C_4$ アルキル基又は同一若しくは異なっても良く、 $1\sim2$ 個の $1-C_4$ アルキル基又はフェニル基により置換されたカルバモイル $1-C_4$ アルキル基とは同一若しくは異なっても良く、 $1\sim2$ 個の $1-C_4$ アルキル基スはフェニル基により置換されたカルバモイル $1-C_4$ アルキル基から選択される $1\sim4$ 個の置換基を有し、同一又は異なっても良く、酸素原子、窒素原子、20 又は硫黄原子から選択される $1\sim3$ 個のヘテロ原子を有する置換 $1\sim6$ 員ヘテロ環、又は

 $-C(=X)R^4$

アルキル基、同一又は異なっても良く、ハロゲン原子、シアノ基、水酸基、Cu -C, アルキル基、C₁-C, アルコキシ基、又はC₁-C, アルコキシカルボニル基から 選択される1~5個の置換基を有する置換フェニルC,-C。アルキル基、同一又は 異なっても良く、酸素原子、窒素原子又は硫黄原子から選択される1~3個のへ 5 テロ原子を有する5~6員へテロ環、又は同一若しくは異なっても良く、ハロゲ ン原子、シアノ基、水酸基、メルカプト基、C₁-C』アルキル基、C₁-C』アルコキ シ基、C₁-C₄ アルキルチオ基、カルボニル基、カルボキシル基、カルボキシC₁ -C, アルキル基、C₁-C, アルコキシカルボニル基、C₁-C, アルコキシカルボニル C₁-C₄ アルキル基、アミノ基、同一又は異なっても良く、C₁-C₄ アルキル基又は フェニル基から選択される1~2個の置換基を有する置換アミノ基、カルバモイ ル基、同一又は異なっても良く、C₁-C₂ アルキル基又はフェニル基から選択され る1~2個の置換基を有する置換カルバモイル基、カルバモイルC₁-C₄ アルキル 基、又は同一若しくは異なっても良く、C₁-C₄ アルキル基又はフェニル基から選 択される1~2個の置換基を有する置換カルバモイル0、-0。アルキル基から選択 15 される1~4個の置換基を有し、同一又は異なっても良く、酸素原子、窒素原子 又は硫黄原子から選択される1~3個のヘテロ原子を有する置換5~6員ヘテロ 環を示す。

XはO、S、

20 N-R⁶

(式中、R⁶ は後記に示す。)、

NO-R 6

(式中、R⁶ は後記に示す。)、

25

 $N(\rightarrow 0) - R^6$

(式中、R⁶ は後記に示す。)、

 $NN(R^6)R^7$

(式中、R⁶ 及びR⁷ は後記に示す。)又は

 $NN=C(R^6)R^7$

(式中、R⁶ 及びR⁷ は同一又は異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、 5 ホルミル基、C₁-C₄ アルキル基、C₂-C₄ アルケニル基、C₂-C₄ アルキニル基、C₁ -C4 アルキルスルホニル基、ハロC1-C4 アルキルスルホニル基、C1-C20アルキル カルボニル基、C₁-C₄ アルコキシカルボニル基、フェニル基、同一又は異なって も良く、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、C₁-C₄ アルキル基、ハロ C_1-C_4 アルキル基、 C_1-C_4 アルコキシ基、ハロ C_1-C_4 アルコキシ基、アミノ基又 はC₁-C₄ アルコキシカルボニル基から選択される1~5個の置換基を有する置換 フェニル基、フェニルC₁-C₄ アルキル基、同一又は異なっても良く、ハロゲン原 子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、C₁-C₄ アルキル基、ハロC₁-C₄ アルキル基、 C_1-C_4 アルコキシ基、ハロ C_1-C_4 アルコキシ基、アミノ基又は C_1-C_4 アルコキシ カルボニル基から選択される1~5個の置換基を環上に有する置換フェニル() -C4 アルキル基、フェニルカルボニル基、同一又は異なっても良く、ハロゲン原 子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、C₁-C₄ アルキル基、ハロC₁-C₄ アルキル基、 C_1-C_4 アルコキシ基、ハロ C_1-C_4 アルコキシ基又は C_1-C_4 アルコキシカルボニル 基から選択される1~5個の置換基を有する置換フェニルカルボニル基、カルバ 20 モイル基、同一又は異なっても良いC₁-C₄ アルキル基、フェニル基又は同一若し くは異なっても良く、ハロゲン原子、C:-C。 アルキル基、ハロC:-C。 アルキル基、 C_1-C_4 アルコキシ基又はハロ C_1-C_4 アルコキシ基から選択される $1\sim5$ 個の置換 基を環上に有する置換フェニル基から選択される1~2個の置換基を有する置換 カルバモイル基、フェニルスルホニル基、同一又は異なっても良く、ハロゲン原 25 子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、C₁-C₄ アルキル基、C₁-C₄ アルコキシ基、又 はC₁-C₄ アルコキシカルボニル基から選択される1~5個の置換基を有する置換 フェニルスルホニル基、チオカルバモイル基、同一又は異なっても良いC1-C4ア ルキル基又はフェニル基により置換されたチオカルバモイル基、C₁-C₄ アルコキ

シカーボンイミドイル基、同一又は異なっても良いC₁-C₄アルキル基又はフェニ

ル基から選択される置換基を窒素原子上に有するC_-C。アルコキシカーボンイミ ドイル基、C₁-C₄ アルキルチオカーボンイミドイル基、同一又は異なっても良い C₁-C₄ アルキル基又はフェニル基から選択される置換基を窒素原子上に有するC₁ -C4 アルキルチオカーボンイミドイル基、C1-C4 アルキルスルフィニルカーボン 5 イミドイル基、同一又は異なっても良いC₁-C₄ アルキル基又はフェニル基から選 択される置換基を窒素原子上に有するC₋-C。アルキルスルフィニルカーボンイミ ドイル基、C₁-C₄ アルキルスルホニルカーボンイミドイル基、同一又は異なって も良いC₁-C₄ アルキル基又はフェニル基から選択される置換基を窒素原子上に有 するC₁-C₄ アルキルスルホニルカーボンイミドイル基、アミジノ基、同一又は異 なっても良く、C:-C。アルキル基又はフェニル基により置換されたアミジノ基、 同一又は異なっても良く、酸素原子、窒素原子又は硫黄原子から選択される1~ 3個のヘテロ原子を有する5~6員ヘテロ環、又は同一若しくは異なっても良く、 ハロゲン原子、シアノ基、水酸基、メルカプト基、C₁-C₄ アルキル基、C₁-C₄ ア ルコキシ基、C₁-C₄ アルキルチオ基、カルボニル基、カルボキシル基、カルボキ - シC₁-C₄ アルキル基、C₁-C₄ アルコキシカルボニル基、C₁-C₆ アルコキシカルボ ニルC₁-C₄ アルキル基、アミノ基、同一又は異なっても良く、1~2個のC₁-C₄ アルキル基又はフェニル基により置換されたアミノ基、カルバモイル基、同一又 は異なっても良く、1~2個のC,-C4 アルキル基又はフェニル基により置換され たカルバモイル基、カルバモイルC₁-C₄ アルキル基、又は同一若しくは異なって 20 も良く、 $1 \sim 2$ 個の C_1 - C_4 アルキル基又はフェニル基により置換されたカルバモ イル C_1 - C_4 アルキル基から選択される $1 \sim 4$ 個の置換基を有し、同一又は異なっ ても良く、酸素原子、窒素原子又は硫黄原子から選択される1~3個のヘテロ原 子を有する置換 $5\sim6$ 員へテロ環を示し、 R^6 及び R^7 は一緒になって-0-、 -S(0)n- (式中、nは前記に同じ。)、-CO-又は

25

 $-N(R^8)$

(式中、R[®]は前記に同じ、。)

で示される基で中断されても良い C_2 - C_6 アルキレン基により $3 \sim 7$ 員環を形成することもでき、該 $3 \sim 7$ 員環は 1 以上の同一又は異なっても良いハロゲン原子又

WO 98/14437 PCT/JP97/03467

はC₁-C₄ アルキル基から選択される置換基を有することもできる。)を示す。)を示す。

mが1以上の場合、Bは水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、同一又は異なっても良い、酸素原子、窒素原子又は硫黄原子から選択される1~3個のヘテロ原 子を有する5~6員ヘテロ環、同一又は異なっても良く、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、メルカプト基、C1-C4 アルキル基、C1-C4 アルコキシ基、C1-C4 アルキル基、 カルボニル基、カルボニル基、カルボキシル基、カルボキシに1-C4 アルキル基、 C1-C4 アルコキシカルボニル基、 カルボニル基、 カルボニルを1-C4 アルキル基、 アミノ基、カルバモイル基、同一又は異なっても良い1~2個のC1-C4 アルキル 基又はフェニル基から選択される置換基を有する置換カルバモイル基、カルバモイルに1-C4 アルキル基、 スは同一若しくは異なっても良い1~2個のC1-C4 アルキル基又はフェニル基から選択される置換基を有する置換カルバモイルC1-C4 アルキル基から選択される1~3個の置換基を有し、同一又は異なっても良く、酸素原子、窒素原子又は硫黄原子から選択される1~3個のヘテロ原子を有する置 換5~6員ヘテロ環、

 $-C(=X)R^5$

(式中、Xは前記に同じくし、R⁵ は水素原子、C₁-C₈ アルキル基、ハロC₁
20 -C₄ アルキル基、C₂-C₄ アルケニル基、ハロC₂-C₄ アルケニル基、C₂-C₄ アルキニル基、ハロC₂-C₄ アルキニル基、フェニル基、同一又は異なっても良く、ハロゲン原子、シアノ基、水酸基、C₁-C₄ アルキル基、C₁-C₄ アルコキシ基又はC₁ -C₄ アルコキシカルボニル基から選択される1~5個の置換基を有する置換フェニル基、フェニルC₁-C₄ アルキル基、同一又は異なっても良く、ハロゲン原子、シアノ基、水酸基、C₁-C₄ アルキル基、C₁-C₄ アルコキシカルボニル基から選択される1~5個の置換基を環上に有する置換フェニルC₁-C₄ アルキル基、同一又は異なっても良く、酸素原子、窒素原子又は硫黄原子から選択される1~3個のヘテロ原子を有する5~6員ヘテロ環、同一又は異なっても良く、ハロゲン原子、シアノ基、水酸基、メルカプト基、C₁-C₄ アルキル基、

 C_1 - C_4 アルコキシ基、 C_1 - C_4 アルキルチオ基、カルボニル基、カルボキシル基、カルボキシ C_1 - C_4 アルキル基、 C_1 - C_4 アルコキシカルボニル基、 C_1 - C_4 アルコキシカルボニル C_1 - C_4 アルキル基、アミノ基、同一又は異なっても良く、 C_1 - C_4 アルキル基又はフェニル基から選択される $1\sim2$ 個の置換基を有する置換アミノ基、カルバモイル基、同一又は異なっても良く、 C_1 - C_4 アルキル基又はフェニル基から選択される $1\sim2$ 個の置換基を有する置換カルバモイル基、カルバモイル C_1 - C_4 アルキル基、又は同一若しくは異なっても良く、 C_1 - C_4 アルキル基又はフェニル基から選択される $1\sim2$ 個の置換基を有する置換カルバモイル C_1 - C_4 アルキル基から選択される $1\sim4$ 個の置換基を有し、同一又は異なっても良く、酸素原 子、窒素原子又は硫黄原子から選択される $1\sim3$ 個のヘテロ原子を有する置換 5~6 員ヘテロ環、

 $0 - R^{6}$

(式中、R⁶ は前記に同じ。)、

15

 $S(0)n-R^{6}$

(式中、n及びR⁶ は前記に同じ。)又は

N(R⁶)R⁷

20 (式中、R⁶ 及びR⁷ は前記に同じ。)を示す。)、



25 (式中、 R^5 は前記に同じくし、 R^8 及び R^{10} は同一又と異なっても良く、ホルミル基、 C_1 - C_4 アルキルカルボニル基、 C_1 - C_4 アルコキシカルボニル基、フェニルカルボニル基、又は同一若しくは異なっても良く、ハロゲン原子、シアノ基、水酸基、 C_1 - C_4 アルキル基、 C_1 - C_4 アルコキシ基、又は C_1 - C_4 アルコキシカルボニル基から選択される $1\sim 5$ 個の置換基を環上に有する置換フェニルカルボニル

基を示し、R 9 及び R 10 が一緒になって $^{-0-}$ 、 $^{-8}$ (0) $^{n-}$ (式中、 n は前記に同じ。)、 $^{-00-}$ 又は

 $-N(R^8)$

5 (式中、R[®]は前記に同じ、。)

で示される基で中断されても良い C_2 - C_6 アルキレン基により $3 \sim 7$ 員環を形成することもでき、該 $3 \sim 7$ 員環は 1 以上の同一又は異なっても良いハロゲン原子又は C_1 - C_4 アルキル基から選択される置換基を有することもできる。)、

10 O-R⁶

(式中、R⁶ は前記に同じ。)、

 $S(0)n-R^6$

(式中、R⁶ 及びnは前記に同じ。)、

15

 $N(R^6)R^7$

(式中、R⁶ 及びR⁷ は前記に同じ。)、

 $N=C(R^6)R^7$

20 (式中、R⁶ 及びR⁷ は前記に同じ。) 又は

 $ON=C(R^6)R^7$

(式中、R⁶ 及びR⁷ は前記に同じ。)

を示す。〕

25 で表される1, 2, 3-チアジアゾール誘導体又はその塩類及び該化合物を有効 成分として含有する農園芸用病害防除剤並びにその使用方法に関するものである。

発明を実施するための最良の形態

本発明の一般式(I) で表される1,2,3-チアジアゾール誘導体における各置換基の定義中、『ハロゲン原子』とは塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子又はフ

ッ素原子を示し、『 C_1 - C_8 アルキル基』とは、炭素原子数 $1 \sim 8$ の直鎖状又は分枝状のアルキル基を示し、例えば、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-プロピル、i-プロピル、n- ル、n- ル、n- ル、n- ル、n- ル、n- ル、n- ル、n- ル 、n- ル で n- ル で n- の n- ル で n- の n- の

- 10 『 C_2-C_4 アルキニル基』とは3重結合を有する炭素原子数2~4の直鎖状又は分枝状のアルキニル基を示し、『ハロ C_2-C_4 アルキニル基』とは同一又は異なっても良く、1以上のハロゲン原子で置換された炭素原子数2~4の直鎖状又は分枝状のアルキニル基を示し、『同一又は異なっても良く、酸素原子、窒素原子又は硫黄原子から選択される1以上のヘテロ原子を有する5~6員ヘテロ環』とは、
- 15 例えばフラン、チオフェン、ピロール、オキサゾール、チアゾール、イソチアゾール、ピラゾール、イミダゾール、1,2,3ーチアジアゾール、1,2,4ーチアジアゾール、1,2,4ーチアジアゾール、1,3,4ーチアジアゾール、1,2,4ートリアゾール、ピリジン、ピリダジン、ピリミジン、ピラジン、ピロリジン、ピペリジン、モルホリン、チオモルホリン、ジチオラン、ジチアン、
- 20 ピペラジン、ジオキソラン又とイミダゾリジン等の 5 ~ 6 員複素環を示すものと する。

一般式(I)で表される1,2,3ーチアジアゾール誘導体の塩類としては、例えばナトリウム、カリウム等のアルカリ金属塩、カルシウム、マグネシウム等のアルカリ土類金属塩、アンモニウム塩、同一又は異なっても良く1以上のC₁-C₁₂アルキル基、フェニル基、置換フェニル基、ベンジル基、又は置換ベンジル基により置換されたアンモニウム塩、グアジニウム塩等を例示することができる。

本発明の好ましい置換基としては、R'はメチル、エチル、n-プロピル、シクロプロピル等の置換基が、Aは単結合(Bが直接チアジアゾール環に置換)又はメチレンが、Aが単結合の場合、Bはシアノ、ホルミル、ヒドロキシイミノメチ

ル、ベンジルオキシイミノメチル、ヒドラゾノメチル、フェニルヒドラゾノメチル、イミダゾリン-2-イル、4-メチルチアゾール-2-イル等の置換基が、Aがメチレンの場合、Bはクロロ原子、ヒドロキシ基、メトキシ基、ベンジルオキシ基、アセトキシ基、ベンゾイルオキシ基、エトキシカルボニルオキシ基、ア5 ミノ基及びその塩酸塩、ジエチルアミノ基、ジプロペニルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、p-トルエンスルホニルアミノ基、3-フェニルウレイド基、4-メチル-1、2、3-チアジアゾール-5-イルメトキシ基等の置換基が好ましい。本発明の一般式(I)で表される1,2,3-チアジアゾール誘導体又はその塩類は、例えば下記に例示する製造方法により製造することができる。

10 製造方法1

思元
$$\mathbb{R}^1$$
 還元 \mathbb{R}^1 酸化 \mathbb{R}^1 N \mathbb{R}^1 N \mathbb{R}^1 N \mathbb{R}^1 N \mathbb{R}^1 N \mathbb{R}^1 CHO \mathbb{R}^1 N \mathbb{R}^1 N \mathbb{R}^1 N \mathbb{R}^1 CHO \mathbb{R}^1 N \mathbb{R}^1 N \mathbb{R}^1 CHO \mathbb{R}^1 N \mathbb{R}^1

15

(式中、 R^{\perp} は前記に同じくし、 $R^{\perp 1}$ は C_1 - C_8 アルキル基を示す。)

一般式(II)で表される化合物を還元剤の存在下に還元反応を行い、一般式(I-1)で表される1,2,3-チアジアゾール誘導体とし、該誘導体(I-1)を単離し、 又は単離せずして酸化剤の存在下に酸化反応を行うことにより一般式(I-1)で表 20 される1,2,3-チアジアゾール誘導体を製造することができる。

本反応は『新実験化学講座』、15巻(II)、191頁(丸善㈱)、『実験化学講座(第4版)』、23巻(V)、43頁(丸善㈱)等に記載の方法に準じて製造することができる。

製造方法2

25

$$R^{1}$$
 H R^{1} 1)加水分解 R^{1} R^{1} R^{2} R^{3} R^{4} $R^$

(式中、R¹及びR¹¹は前記に同じくし、R⁴はフェニル基、同一又は異なっ ても良く、ハロゲン原子、シアノ基、水酸基、C₁-C₄ アルキル基、C₁-C₄ アルコ キシ基、又はC₁-C₄ アルコキシカルボニル基から選択される1~5個の置換基を 有する置換フェニル基、同一又は異なっても良く、酸素原子、窒素原子又は硫黄 5 原子から選択される1~3個のヘテロ原子を有する5~6員ヘテロ環、又は同一 若しくは異なっても良く、ハロゲン原子、シアノ基、水酸基、メルカプト基、C」 $-C_4$ アルキル基、 C_1-C_4 アルコキシ基、 C_1-C_4 アルキルチオ基、カルボニル基、 カルボキシル基、カルボキシC₁-C₄ アルキル基、C₁-C₄ アルコキシカルボニル基、 C₁-C₄ アルコキシカルボニルC₁-C₄ アルキル基、アミノ基、同一又は異なっても 良く、 C_1 - C_4 アルキル基又はフェニル基から選択される $1 \sim 2$ 個の置換基を有す る置換アミノ基、カルバモイル基、同一又は異なっても良く、C₁-C₄ アルキル基 又はフェニル基から選択される1~2個の置換基を有する置換カルバモイル基、 カルバモイルC₁-C₄ アルキル基、又は同一若しくは異なっても良く、C₁-C₄ アル キル基又はフェニル基から選択される1~2個の置換基を有する置換カルバモイ ルC₁-C₄アルキル基から選択される1~4個の置換基を有する同一又は異なって も良く、酸素原子、窒素原子又は硫黄原子から選択される1~3個のヘテロ原子 を有する置換5~6員ヘテロ環を示す。)

一般式(II)で表される化合物を加水分解し、次いで塩化チオニルと反応させることにより、一般式(III)で表される化合物とし、該化合物(III)を単離し、又20 は単離せずして一般式(IV)で表される化合物と触媒の存在下に反応させることにより、一般式(I-3)で表される1,2,3-チアジアゾール誘導体を製造することができる。

本反応は『新実験化学講座』14巻(II)、794頁に記載の方法に準じて 製造することができる。

25 製造方法3

(式中、R¹及びR⁴及びR⁴は前記に同じ。)

一般式(I-4) で表される 1, 2, 3 - チアジアゾール誘導体と一般式(V) で表 10 される化合物を反応させることにより、一般式(I-5) で表される 1, 2, 3 - チアジアゾール誘導体を製造することができる。

本反応は『実験化学講座(第4版)』、20巻(V)、353頁に記載の方法に準じて製造することができる。

製造方法 4

20

(式中、R¹ 及びR⁴、R⁶ 及びR⁷ は前記に同じ。)

一般式(I-4) で表される1, 2, 3-チアジアゾール誘導体と一般式(VI)で表される化合物を反応させることにより、一般式(I-6) で表される1, 2, 3-チ アジアゾール誘導体を製造することができる。

本反応はOrg. Synth., Coll. VI, pl2(1988)に記載の方法に準じて製造することができる。

製造方法5

(式中、R¹ 及びR⁶ は前記に同じくし、Ha1 はハロゲン原子を示す。) 一般式(I-1) で表される1, 2, 3 - チアジアゾール誘導体と塩化チオニル又は三臭化リン等のハロゲン化剤でハロゲン化反応を行い、一般式(III')で表される化合物とし、該化合物(III')を単離し、又は単離せずしてホルムイミドナトリウムと反応させ、次いで塩酸等の酸と反応させることにより、一般式(I-7) で表される1, 2, 3 - チアジアゾール誘導体の塩とし、該塩(I-7) を一般式(VII)と反応させることにより、一般式(I-8) 又は一般式(I-9) で表される1, 2, 3 - チアジアゾール誘導体を製造することができる。又、一般式(I-7) で表される1, 2, 3 - チアジアゾール誘導体の塩と一般式(VIII)で表されるイソシアネー

ト類とを反応させることにより、一般式(I-8')で表される1, 2, 3-チアジア ゾール誘導体を製造することができる。

本反応は『実験化学講座(第4版)』、19巻(1)、438頁、

Synthesis, 615 (1990)、『実験化学講座 (第4版) 』、225 巻 (II)、1142頁、『新実験化学講座』、14巻 (III)、1631頁等に記載の方法に準じて製造することができる。

製造方法6

(式中、R¹、R⁶及び Halは前記に同じ。)

15 一般式(I-1) で表される1, 2, 3-チアジアゾール誘導体と一般式(VII) で表される化合物とを塩基の存在下に反応させることにより、一般式(I-10)で表される1, 2, 3-チアジアゾール誘導体を製造することができる。

本反応は『実験化学講座(第4版)』、22巻(V)、50頁等に記載の方法に準じて製造することができる。

20 製造方法7

$$R^s-SH$$

N

R'

(IX)

N

CH₂-Hal

S

塩基

S

(I-11)

(I-12)

(式中、 R^1 、 R^6 及び Halは前記に同じくし、n'は $1 \sim 2$ の整数を示す。) 一般式(I-1) で表される 1, 2, 3- チアジアゾール誘導体と一般式(IX)で表される化合物とを塩基の存在下に反応させることにより、一般式(I-11)で表され

る1, 2, 3 - チアジアゾール誘導体とし、該誘導体(I-11)を単離し、又は単離せずして酸化剤の存在下に酸化反応を行うことにより、- 般式(I-12)で表される 1, 2, 3 - チアジアゾール誘導体を製造することができる。

本反応は『新実験化学講座』、14巻(III)、1716頁、『実験化学講5 座(第4版)』、24巻(VI)、365頁等に記載の方法に準じて製造することができる。

製造方法8

(式中、R¹ 及び Halは前記に同じくし、R¹²及びR¹³は同一又は異なっても良く、 C_1 - C_4 アルキル基、カルボキシル基、カルボキシ C_1 - C_4 アルキル基、 C_1 - C_4 アルコキシカルボニル基、 C_1 - C_4 アルコキシカルボニル基、 C_1 - C_4 アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、同一又は異なっても良く、 C_1 - C_4 アルキル基又はフェニル基から選択される $1\sim 2$ 個の置換基を有するカルバモイル基、カルバモイル C_1 - C_4 アルキル基、又は同一若しくは異なっても良く、 C_1 - C_4 アルキル基又はフェニル基から選択される $1\sim 2$ 個の置換基を有するカルバモイル C_1 - C_4 アルキル基を示す。)

一般式(X) で表される化合物を五硫化リンと反応させ、次いで一般式(XI)で表 25 される化合物と反応させることにより、一般式(I-13)で表される1, 2, 3-チアジアゾール誘導体を製造することができる。

本反応は『新実験化学講座』、14巻(IV)、2198頁、Org. Synth., Coll. Vol. III. p332(1955)等に記載の方法に準じて製造することができる。

製造方法9

(式中、 R^+ は前記に同じくし、 R^{+4} は水素原子又は C_1 - C_4 アルキル基を示し、10 Wは C_1 - C_4 アルキル基で置換されても良く、-O-、

 $-NR^{6}$

(式中、R⁶ は前記に同じ。)、

15

-S(0)n-

(式中、nは前記に同じ。)、又は

-CO-

- 20 で中断されても良いC₃-C₆ アルキレン基を示す。)
 - 一般式(X) で表される化合物を脱水反応させ、一般式(I-14)で表される 1, 2, 3-4アジアゾール誘導体とし、該誘導体(I-14)を単離し、又は単離せずして一般式(XII) で表される化合物と反応させることにより、一般式(I-15)で表される 1, 2, 3-4アジアゾール誘導体を製造することができる。
- 25 本反応は『新実験化学講座』、14巻(II)、1190頁等に記載の方法に 準じて製造することができる。

製造方法10

5
$$\begin{array}{c|c}
R^{1} & (XIII) \\
R^{2} & XIII
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
R^{3} & (I-16) & H_{2}C \\
R^{3} & (I-17)
\end{array}$$

$$\begin{array}{c|c}
R^{3} & (I-17)
\end{array}$$

10 (式中、R¹、R²、R³及びBは前記に同じ。)

一般式(I-16)で表される 1, 2, 3 - チアジアゾール誘導体を一般式(XIII)で表される化合物又は一般式(XIV) で表される化合物と反応させることにより、一般式(I-17)で表される 1, 2, 3 - チアジアゾール誘導体を製造することができる。

15 本反応は『新実験化学講座』、14巻(I)、224頁、特開平7-1657 57号公報等に記載の方法に準じて製造することができる。

本発明の一般式(I) で表される1, 2, 3-チアジアジン誘導体を製造する際の原料化合物である一般式(II)で表される化合物は、例えば以下の製法により製造することができる。

(式中、 R^1 は前記に同じくし、 R^{11} は C_1 - C_8 アルキル基を示し、 R^{12} は C_1 - C_4 アルキル基、 C_1 - C_4 アルコキシ基、又は置換基を有しても良いアミノ基を示す。)

一般式(XV)で表される化合物と一般式(XVI)で表される化合物を反応させ、一般式(XVII)で表される化合物とし、該化合物(XVII)を単離し、又は単離せずして塩化チオニルで閉環反応を行うことにより、一般式(II)で表される化合物を製造することができる。

5 本反応はJ. Am. Chem. Soc., <u>77</u>, 5359 (1955) 等に記載の公知の方法により製造することができる。

以下に本発明の一般式 (I) で表される 1 、 2 、 3- チアジアゾール誘導体の代表例を例示するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

尚、第1表中の略号は以下の基を示すものとする。

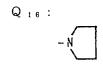
10 Ph:フェニル基 cyclo:脂環式炭化水素

15

20

$$Q_{3}:-N$$
 $Q_{10}:0$
 $Q_{11}:0$
 $Q_{12}:0$
 $-N$
 0
 0

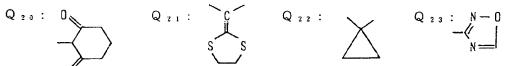
Q 1 3 : N Q 1 6 : N Q 1 6 : N Q 1 6 :



5

 $Q_{17}:$ $Q_{18}:$ $Q_{19}:$ -N $N-COOCH_3$ -N = 0

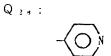
10



15

$$Q_{26}: Q_{25}: Q_{26}: Q_{N}$$

20



一般式(I)

25



(I)

第1表

No	R 1	A	В	物性
1	Н	_	COPh	m.p.60-61 ℃
2	Н	CH ₂	Cl	
3	Н	CH ₂	ОН	
4	Н	CH ₂	ОСН 3	
5	Н	CH ₂	OCH ₂ Ph	

第1表(続き)

No	R¹	A	В	物 性
6	Н	CH ₂	OCH2-Q1	
7	CH ₃	_	СНО	nD 1.5555(26℃)
8	CH ₃	_	СОСН 3	
9	CH ₃		COPh	nD 1.6145(22℃)
10	\mathbf{CH}_3	_	CO(2-C1-Ph)	
11	CH ₃	_	CO(4-C1-Ph)	
12	\mathbf{CH}_3	_	$CO(2-CH_3-Ph)$	
13	CH ₃	_	$CO(4-CH_3-Ph)$	
14	CH ₃	_	$CO(4-i-C_3H_7-Ph)$	
15	CH ₃		$CO(4-CH_3O-Ph)$	
16	\mathbf{CH}_3		$CO(4-t-C_4H_9-Ph)$	
17	\mathbf{CH}_3		$CO-(1-CH_3-Q_2)$	m. p. 85-90 °C
18	CH ₃	_	CN	m. p. 50. 4°C
19	\mathbf{CH}_3	_	CH=NOH	m.p.270 °C(dec.)
20	\mathbf{CH}_3		CH=NOCH ₃	m. p. 97°C
21	CH ₃		CH=NOCH₂Ph	nD 1.5998(25℃)
22	CH ₃		$CH=NOCH_2(2-C1-Ph)$	
23	\mathbf{CH}_3	_	$CH=NOCH_2(3-C1-Ph)$	
24	СН з	_	$CH=NOCH_2(4-C1-Ph)$	m. p. 70-80 °C
25	СН 3		$CH=NOCH_2(2-CH_3-Ph)$	
26	СНз		$CH=NOCH_2(3-CH_3-Ph)$	
27	CH ₃		$CH=NOCH_{2}(4-CF_{3}-Ph)$	

第1表(続き)

No	R¹	A	В	物性
28	СНз		CH=NOCH ₂ (4-OH-Ph)	
29	СНз		CH=NOCH ₂ (4-CH ₃ 0-Ph)	
30	СНз		$CH=NOCH_2(4-CF_3O-Ph)$	
31	СНз		$CH=NOCH_2(4-NH_2-Ph)$	
32	СН з		$CH=NOCH_2(4-NO_2-Ph)$	
33	СНз	_	CH=NOCH ₂ (4-CN-Ph)	
34	СНз	_	CH=NOCH ₂ (4-COOCH ₃ -Ph)	
35	CH ₃	_	CH=NNH ₂	m. p. 81°C
36	CH ₃	_	CH=NNHCH 3	
37	CH_3		CH=NNHPh	m. p. 218 °C
38	СН з		CH=NNH(2-C1-Ph)	
39	СНз		CH=NNH(2-F-4-C1-Ph)	
40	CH ₃		CH=NNH(3, 5-C1 ₂ -Ph)	
41	CH ₃	_	CH=NNH(3-C1-Ph)	
42	CH_{3}	-	$CH=NNH(3-i-C_3H_7O-Ph)$	
43	CH_3		$CH=NNH(4-CF_3-Ph)$	
44	СНз		CH=NNH(4-C1-Ph)	
45	СН з		CH=NNHCOOCH ₃	
46	СН з	_	CH=NNHCOOC 4 H 9 - t	
47	CH ₃		CH=NNHCONHCH ₃	
48	CH ₃	_	CH=NNHCONHC 2 H 5	
49	СН 3		CH=NNHCON(CH ₃)Ph	

第1表(続き)

No	R 1	A	В	物	性
50	СНз	_	CH=NNHCONH(4-C1-Ph)		
51	CH ₃		$CH=NNHCONH(4-t-C_4H_9-Ph)$		
52	CH ₃	_	CH=NNHCONH(4-CF ₃ -Ph)		
53	CH ₃		$CH=NNHCONH(4-i-C_3H_7O-Ph)$		
54	СНз	_	CH=NNHCONH(4-CF ₃ 0-Ph)		
55	CH ₃		CH=NNHCSNHCH 3		
56	CH ₃		CH=NNHC(N(CH ₃) ₂)=NCH ₃		
57	CH ₃		CH=NNHC(OCH ₃)=NCH ₃		
58	CH ₃	_	CH=NNHC(SCH ₃)=NCH ₃		
59	СНз		CH=NNHC(SOCH ₃)=NCH ₃		
60	\mathbf{CH}_3	_	CH=NNH- $(4, 6-(CH_3)_2-Q_3)$	m. p. 18	2−183 ℃
61	CH ₃	_	C(Ph)=NOH	m. p. 17	2 °C
62	CH ₃	_	$C(Ph)=NOCH_3$	nD 1.5	905(22 . 8℃)
63	CH ₃	_	$C(Ph)=NOC_8H_{1.7}$		
64	СНз		C(Ph)=NOCH ₂ CH=CH ₂		
65	CH ₃		$C(Ph)=NOCH_2CCI=CH_2$		
66	CH ₃		$C(Ph)=NOCH_2C \equiv CH$	nD 1.5	945(22 . 8°C)
67	CH ₃	_	$C(Ph)=NOCH_2C \equiv CBr$		
68	CH ₃	_	$C(Ph)=NOCH_2C \equiv CC1$		
69	CH ₃	-	$C(Ph)=NOCH_2Ph$	nD 1.6	183(23 . 9℃)
70	СНз	_	$C(Ph)=NOCH_2(4-C1-Ph)$		
71	CH ₃		$C(Ph) = NOCH_2(3, 4-Cl_2-Ph)$		

第1表(続き)

No	R¹	A	В	物性
72	CH ₃	_	C(Ph)=NOCH ₂ (2, 4, 6-Cl ₃ -Ph)	
73	CH ₃		$C(Ph) = NOCH_2(2-CH_3-Ph)$	
74	CH_3	_	$C(Ph)=NOCH_2(3-CH_3-Ph)$	
75	СНз	_	$C(Ph) = NOCH_2(4-CH_3-Ph)$	
76	СНз		$C(Ph)=NOCH_2(3-CH_3O-Ph)$	
77	CH ₃	_	$C(=N^+ CH_3)-Ph$ O^-	m.p.180.1 °C
78	CH ₃	_	$C(=N^+ CH_2Ph)Ph$ O^-	m. p. 116. 3 ℃
7 9	СНз	_	$C(Ph) = NNH_2$	m. p. 72. 3°C
80	СНз	_	C(Ph)=NNHCOOC ₂ H ₅	
81	СНз		C(Ph)=NNHCSNHPh	
82	СНз		$3-CN-Q_2$	m.p.190-200 °C
83	CH ₃		Q_4	
84	\mathbf{CH}_3	_	$5-CH_3-5-i-C_3H_7-4-(=0)-Q_4$	m. p. 59°C
85	\mathbf{CH}_3	_	$5-(CH_3)_2-Q_5$	m.p.114 °C
86	\mathbf{CH}_3	_	$4-(CH_3)_2-5-(=0)-Q_6$	m. p. 107 °C
87	CH ₃		4, $6-(CH_3)_2-Q_3$	m. p. >180°C
88	СН з		$4-CH_3-Q_7$	m. p. 89°C
89	СН 3	_	$4-t-C_4H_9-Q_7$	m. p. 61°C
90	CH ₃		$4-(2-C1-Ph)-Q_7$	m. p. 136 °C
91	CH ₃		$4-(4-C1-Ph)-Q_7$	m. p. 125 °C

第1表(続き)

No	\mathbf{R}^{\perp}	Α	В	物性
92	CH ₃		4-(2, 4-Cl ₂ -Ph)- Q ₇	m. p. 170 ℃
9 3	СН 3		$4-(4-CH_3-Ph)-Q_7$	m. p. 118 °C
94	СН з	_	5 -CH $_3$ -4-Ph-Q $_7$	m. p. 151 °C
9 5	CH ₃		4 – CONHCH $_3$ – Q_7	m. p. 144 °C
9 6	СН з		4 -CH $_2$ COOH-Q $_7$	m. p. 196 °C
97	$\mathbf{C}\mathbf{H}_3$	_	4 – CH $_2$ CONH $_2$ – Q $_7$	m. p. 182 °C
98	C H 3	_	$4\text{-}CH_{2}COOC_{2}H_{5}\text{-}Q_{7}$	m. p. 98°C
9 9	СН 3	_	4 – CH $_2$ CONHCH $_3$ – Q $_7$	m. p. 155 °C
10 0	CH ₃	_	$4-CH_2CON(C_2H_5)_2-Q_7$	m. p. 132 °C
101	CH_{3}	_	5-P h-Q ₈	m. p. 154 °C
10 2	CH ₃		5-SH-Q ₈	m. p. 182 °C
10 3	CH_{3}	_	$5-SCH_3-Q_8$	m. p. 65°C
104	$\mathrm{CH}_{^3}$	$\mathbf{C}_{\mathbf{H}_{2}}$	C1	nD 1.5590(26℃)
105	\mathbf{CH}_3	$\mathbf{C}\mathbf{H}_{2}$	ОН	nD 1.553(21 ℃)
10 6	\mathbf{CH}_3	$\mathbf{C}\mathbf{H}_{2}$	OCH ₃	nD 1.5180(26℃)
107	CH_{3}	$\mathbf{C}_{\mathrm{H}_{2}}$	$0C_4H_9-n$	
108	\mathbf{CH}_3	$\mathbf{C}_{\mathrm{H}_{2}}$	$0C_8H_{17}-n$	
10 9	CH ₃	CH ₂	OCH ₂ Ph	nD 1.5730(25℃)
110	СН з	CH_{2}	OCH ₂ (2-C1-Ph)	
111	СН 3	€H₂	OCH ₂ (3-C1-Ph)	
112	\mathbf{CH}_3	CH_2	OCH ₂ (4-C1-Ph)	
113	СН 3	CH ₂	OCH ₂ (2-CH ₃ -Ph)	

第1表(続き)

No	R 1	A	В	物性
114	СНз	C H 2	OCH 2 (3-CH 3-Ph)	
115	CH ₃	CH ₂	$OCH_2(4-t-C_4H_9-Ph)$	
116	\mathbf{CH}_3	CH 2	$OCH_2(4-CF_3-Ph)$	
117	\mathbf{CH}_3	CH ₂	$OCH_2(2, 4-(CH_3)_2-Ph)$	
118	СН з	CH ₂	0CH ₂ (3, 4-(CH ₃) ₂ -Ph)	
119	CH ₃	CH_2	OCH ₂ (4-OH-Ph)	
120	СН 3	CH ₂	OCH ₂ (4-CH ₃ 0-Ph)	
121	CH ₃	CH ₂	0CH ₂ (4-CF ₃ 0-Ph)	
12 2	CH ₃	CH ₂	$0CH_2(2, 4-(CH_30)_2-Ph)$	
12 3	CH ₃	CH ₂	$OCH_2(3, 4-(CH_3O)_2-Ph)$	
124	CH ₃	CH ₂	$OCH_2(4-NH_2-Ph)$	
125	\mathbf{CH}_3	CH 2	$OCH_2(4-NO_2-Ph)$	
126	\mathbf{CH}_3	CH ₂	OCH ₂ (4-COOCH ₃ -Ph)	
127	\mathbf{CH}_3	CH ₂	$0CH_2(4-COOC_4H_9-t-Ph)$	
128	\mathbf{CH}_3	CH ₂	OCH ₂ (4-CN-Ph)	
129	CH ₃	CH ₂	$0CH_2(4-CH_3-Q_1)$	nD 1.547(26.3 °C)
130	\mathbf{CH}_3	CH_{2}	OPh	
131	CH ₃	CH ₂	0(2-C1-Ph)	
132	СН з	CH ₂	0(3-C1-Ph)	
133	CH ₃	CH ₂	0(4-C1-Ph)	
134	CH ₃	CH ₂	$0(2\text{-CH}_3\text{-Ph})$	
135	CH 3	CH ₂	$0(3-CH_3-Ph)$	

第1表(続き)

No	R¹	A	В	物性
136	СНз	CH ₂	$0(4-t-C_4H_9-Ph)$	
137	СНз	CH ₂	$0(4-CF_3-Ph)$	
138	\mathbf{CH}_3	CH ₂	$0(2, 4-(CH_3)_2-Ph)$	
139	СН з	CH_{2}	$0(3, 4-(CH_3)_2-Ph)$	
140	СН з	CH_{2}	0(4-0H-Ph)	
141	\mathbf{CH}_3	CH_{2}	$0(4-\text{CH}_30-\text{Ph})$	
142	\mathbf{CH}_3	CH ₂	$0(4-CF_30-Ph)$	
143	CH_{3}	CH ₂	$0(2, 4-(CH_30)_2-Ph)$	
144	СНз	CH ₂	$0(3, 4-(CH_30)_2-Ph)$	
145	СН з	CH_{2}	$0(4-NH_2-Ph)$	
146	СН з	CH ₂	$0(4-N0_2-Ph)$	
147	\mathbf{CH}_3	CH ₂	$0(4-C00CH_3-Ph)$	
148	СНз	CH ₂	$0(4-C00C_4H_9-t-Ph)$	
149	\mathbf{CH}_3	CH_{2}	0(4-CN-Ph)	
150	\mathbf{CH}_3	CH_{2}	O- COCH 3	nD 1.3580(25℃)
1 51	СНз	CH_{2}	0- COC ₂ H ₅	
152	СН з	CH_{2}	$0-COC_3H_7-n$	
153	СНз	CH ₂	$0-COC_3H_7-i$	
154	СНз	CH_{2}	$0-COC_4H_9-t$	
155	CH ₃	CH ₂	O-COC 4 H 9 - S	
156	СНз	CH ₂	$0-COC_{17}H_{35}-n$	
157	CH ₃	CH ₂	$0-COC_6H_{11}-cyclo$	

第1表(続き)

No	R 1	A	В	物性
158	СНз	CH ₂	O-COCH=CH ₂	
159	CH ₃	CH ₂	O-COCH=CHPh	
160	\mathbf{CH}_3	\mathbf{CH}_2	O-COCH ₂ C1	
161	СН з	\mathbf{CH}_{2}	0 –COCF $_3$	
162	\mathbf{CH}_3	CH ₂	0-C0Ph	m. p. 50-53 °C
16 3	\mathbf{CH}_3	CH ₂	0-C0(2-C1-Ph)	
164	\mathbf{CH}_3	$\mathbf{C}\mathbf{H}_{2}$	0-C0(3-C1-Ph)	
16 5	\mathbf{CH}_3	CH 2	0-C0(4-C1-Ph)	
16 6	\mathbf{CH}_3	\mathbf{CH}_{2}	$0-CO(2-CH_3-Ph)$	
167	\mathbf{C} H $_3$	CH ₂	$0-CO(3-CH_3-Ph)$	
16 8	$\mathbf{C}\mathbf{H}_3$	\mathbf{CH}_{2}	$0-CO(4-t-C_4H_9-Ph)$	
16 9	$\mathbf{C}\mathbf{H}_{^3}$	CH ₂	$0-CO(4-CF_3-Ph)$	
170	CH ₃	\mathbf{CH}_{2}	$0-CO(2, 4-(CH_3)_2-Ph)$	
171	\mathbf{CH}_3	$\mathbf{C}\mathbf{H}_{2}$	$0-CO(3, 4-(CH_3)_2-Ph)$	
172	\mathbf{CH}_3	$\mathbf{C}\mathbf{H}_{2}$	$0-CO(4-CH_3O-Ph)$	
173	\mathbf{CH}_3	$\mathbf{C}\mathbf{H}_{2}$	$0-CO(4-CF_3O-Ph)$	
174	CH ₃	$\mathbf{C}_{\mathrm{H}_{2}}$	$0-CO(2, 4-(CH_3O)_2-Ph)$	
17 5	\mathbf{CH}_3	$\mathbf{C}_{\mathrm{H}_{2}}$	$0-CO(3, 4-(CH_3O)_2-Ph)$	
176	CH ₃	$\mathbf{C}_{\mathrm{H}_{2}}$	$0-CO(4-NO_2-Ph)$	
177	\mathbf{CH}_3	\mathbf{CH}_{2}	$0-CO(4-COOCH_3-Ph)$	
178	$\mathbf{C}\mathbf{H}_{3}$	\mathbf{CH}_{2}	$0-CO(4-COOC_4H_9-t-Ph)$	
179	CH ₃	CH ₂	0-CO(4-CN-Ph)	

第1表(続き)

No	R1	A	В	物性
100	OH	OH.	0.0000 II	mD 1 5041 (00°C)
180	CH ₃	CH ₂	O-COOC 2 H 5	nD 1.5041(26°C)
181	CH ₃	CH ₂	0-C00C ₄ H ₉ -i	
182	CH ₃	CH ₂	$ON=C(CH_3)_2$	
183	\mathbf{CH}_3	CH ₂	$ON=C(CH_3)C_2H_5$	
184	\mathbf{CH}_3	CH_{2}	$ON=C_6H_{10}-cyclo$	
185	\mathbf{CH}_3	CH_{2}	ON=CHPh	
186	\mathbf{CH}_3	CH_{2}	ON=CH(2-C1-Ph)	
187	СН з	CH_{2}	ON=CH(3-C1-Ph)	
188	CH ₃	CH ₂	ON=CH(4-C1-Ph)	
189	CH ₃	CH ₂	$ON=CH(2-CH_3-Ph)$	
190	CH ₃	\mathbf{CH}_2	$ON=CH(3-CH_3-Ph)$	
191	CH ₃	CH ₂	$ON = CH(4 - C_4H_9 - t - Ph)$	
192	СН з	CH ₂	$ON=CH(4-CF_3-Ph)$	
193	\mathbf{CH}_3	CH ₂	$ON=CH(2, 4-(CH_3)_2-Ph)$	
194	СН з	CH ₂	$ON=CH(3, 4-(CH_3)_2-Ph)$	
195	СН з	CH ₂	ON=CH(4-OH-Ph)	
196	CH ₃	CH ₂	$ON=CH(4-CH_3O-Ph)$	
197	СНз	CH ₂	$ON=CH(4-CF_3O-Ph)$	
198	СН з	CH ₂	ON=CH(2, 4-(CH ₃ O) ₂ -Ph)	
199	СН з	CH ₂	ON=CH(3, 4-(CH ₃ O) ₂ -Ph)	
200	СН з	CH 2	ON=CH(4-NH ₂ -Ph)	
201	СНз	CH ₂	0N=CH(4−N0₂−Ph)	
		_		

第1表(続き)

No	R i	Α	В	物性
20 2	CH ₃	C H 2	ON=CH(4-COOCH ₃ -Ph)	
20 3	\mathbf{C} H $_3$	$\mathbf{C}_{\mathrm{H}_{2}}$	ON=C(CH ₃)Ph	
204	$\mathbf{C}\mathbf{H}_3$	CH ₂	OSO ₂ CH ₃	
20 5	CH ₃	$\mathbf{C}_{\mathrm{H}_{2}}$	$0S0_2CF_3$	
206	\mathbf{CH}_3	CH ₂	$0S0_2Ph$	
207	C H 3	CH ₂	$0S0_2(4-Br-Ph)$	
208	\mathbf{CH}_3	$\mathbf{C}_{\mathrm{H}_{2}}$	$0S0_2(4-CH_3-Ph)$	%-Z
209	СН з	CH ₂	SPh	nD 1.636(24.6 ℃)
210	CH ₃	\mathbf{CH}_{2}	SOPh	
211	CH ₃	$\mathbf{C}\mathbf{H}_{2}$	\$0 ₂ Ph	m. p. 118 °C
212	CH ₃	\mathbf{C} H $_2$	$SO_2(4-CH_3-Ph)$	
213	\mathbf{CH}_3	C H 2	$SO_2(4-NO_2-Ph)$	
214	СН з	\mathbf{C} H $_2$	SCH₂Ph	nD 1.612(24.6 ℃)
215	СН з	CH ₂	SO_2CH_2Ph	m. p. 116 °C
216	C H 3	\mathbf{CH}_{2}	$SCON(CH_2CH=CH_2)_2$	
217	$\mathbf{C}\mathbf{H}_3$	\mathbf{CH}_{2}	$SCO-Q_9$	
218	СН з	\mathbf{CH}_{2}	SCOOC 2H5	
219	\mathbf{CH}_3	C H 2	SCSN(C ₂ H ₅) ₂	
220	СНз	CH 2	NH ₂ · HC1	m. p. >250°C
221	СН з	$\mathbf{C}\mathbf{H}_{2}$	$N(C_2H_5)_2$	ペースト
222	С Н 3	CH 2	$N(CH_2CH=CH_2)_2$	ペースト
223	CH ₃	CH ₂	NHPh	

第1表(続き)

No	R¹	A	В	物性
224	CH ₃	CH ₂	NH(4-CH ₃ -Ph)	
225	СНз	CH ₂	NHCOCH 3	
226	СН з	CH ₂	NHCOC 2 H 5	
227	СНз	CH ₂	NHCOC $_3$ H $_7$ $ \mathbf{n}$	
228	СН 3	CH ₂	NHCOC 3 H 7 - i	
229	\mathbf{CH}_{3}	$\mathbf{C}_{\mathrm{H}_{2}}$	NHCOC 4 H 9 - t	m. p. 93-94 °C
230	CH ₃	\mathbf{CH}_{2}	NHCOC 4 H 9 - S	
231	СН з	\mathbf{CH}_{2}	NHCOC $_{1}$ $_{7}$ H $_{3}$ $_{5}$ $^{-}$ n	
232	СНз	CH ₂	NHCOC ₃ H ₅ -cyclo	m. p. 75-78 °C
233	СН з	\mathbf{CH}_{2}	$NHCO(2, 2-C1_2-C_3H_5-cyclo)$	
234	СН з	CH ₂	NHCOC ₆ H ₁₁ -cyclo	
235	CH ₃	CH ₂	NHCOCH=CH ₂	
236	CH ₃	\mathbf{CH}_{2}	NHCOCH=CHPh	
237	СН з	\mathbf{CH}_{2}	NHCOCH 2 C1	
238	CH ₃	CH ₂	NHCOCF 3	
239	CH ₃	CH ₂	NHCOPh	m. p. 96°C
240	СН з	CH ₂	NHCO(2-C1-Ph)	
241	СНз	CH ₂	NHCO(3-C1-Ph)	
242	СН з	CH 2	NHCO(4-C1-Ph)	
2 43	CH ₃	CH ₂	$NHCO(2-CH_3-Ph)$	
244	CH ₃	$\mathbf{C}_{\mathbf{H}_{2}}$	$NHCO(3-CH_3-Ph)$	
245	СН з	CH ₂	$NHCO(4-t-C_4H_9-Ph)$	

第1表(続き)

No	R¹	A	В	物性
246	СНз	CH ₂	NHCO(3-CF ₃ -Ph)	
247	CH ₃	CH2	$NHCO(4-CF_3-Ph)$	
248	CH ₃	CH ₂	$NHCO(2, 4-(CH_3)_2-Ph)$	
249	\mathbf{CH}_3	CH ₂	$NHCO(3, 4-(CH_3)_2-Ph)$	
250	\mathbf{CH}_3	CH_{2}	NHCO(4-OH-Ph)	
251	CH ₃	CH_{2}	$NHCO(4-CH_3O-Ph)$	
252	СН з	CH_{2}	NHCO(4-CF ₃ 0-Ph)	
253	\mathbf{CH}_3	CH_{2}	NHCO(2, $4-(CH_3O)_2-Ph$)	
254	CH ₃	CH_{2}	$NHCO(3, 4-(CH_3O)_2-Ph)$	
255	\mathbf{CH}_3	CH ₂	NHCO(4-NH ₂ -Ph)	
256	\mathbf{CH}_3	CH ₂	$NHCO(4-NO_2-Ph)$	
257	CH ₃	CH ₂	$NHCO(4-COOCH_3-Ph)$	
258	CH_3	CH_{2}	NHCO(2, 4-C1 ₂ -Ph)	
259	CH ₃	CH ₂	NHCO(3, 4-C1 ₂ -Ph)	
260	CH_{3}	CH_{2}	N(CHO) ₂	m. p. 70-75 °C
261	\mathbf{CH}_3	CH_{2}	$Q_{1\ 0}$	
262	CH ₃	CH ₂	3, 3, 4, 4, 5, $5-F_6-Q_{11}$	
263	\mathbf{CH}_3	CH ₂	$Q_{1\ 2}$	m.p.124-125 ℃
264	СН з	CH_{2}	NHCOOCH 3	
265	СН з	CH_{2}	NHCOOC 2 H 5	ペースト
266	CH ₃	CH_2	NHCOOC 4 H 9 - i	
267	CH ₃	CH ₂	$NHCOOC_4H_9-t$	

第1表(続き)

No	R 1	A	В	物	性
268	CH ₃	CH ₂	NHCOO(4-NO ₂ -Ph)		
269	C H 3	CH ₂	NHCOOPh		
270	CH ₃	CH ₂	NHCONHCH 3		
271	\mathbf{CH}_3	CH 2	NHCONHC 2 H 5		
27 2	CH ₃	CH 2	NHCONHC 3 H 7 - i		
27 3	\mathbf{CH}_3	CH 2	NHCONHPh	m. p. 145	° ℃
274	\mathbf{CH}_3	CH ₂	NHCONH(2-C1-Ph)		
27 5	CH 3	CH ₂	NHCONH(3-C1-Ph)		
276	CH ₃	CH ₂	NHCONH(4-C1-Ph)		
277	\mathbf{CH}_3	CH ₂	NHCONH(2-CH ₃ -Ph)		
278	CH ₃	CH ₂	NHCONH(3-CH ₃ -Ph)		
279	CH ₃	\mathbf{CH}_{2}	$NHCONH(4-t-C_4H_9-Ph)$		
280	CH ₃	$\mathbf{C}\mathbf{H}_{2}$	NHCONH(3-CF ₃ -Ph)		
281	CH ₃	\mathbf{CH}_2	NHCONH(4-CF ₃ -Ph)		
28 2	\mathbf{CH}_3	\mathbf{CH}_{2}	NHCONH(2, $4-(CH_3)_2-Ph$)		
28 3	CH ₃	\mathbf{CH}_2	NHCONH(3, $4-(CH_3)_2-Ph$)		
284	CH ₃	CH ₂	NHCONH(4-OH-Ph)		
28 5	CH_{3}	CH ₂	NHCONH(3-CH ₃ O-Ph)		
286	CH_{3}	CH_{2}	NHCONH $(4-i-C_3H_7O-Ph)$		
287	CH ₃	$\mathbf{C}\mathbf{H}_{2}$	NHCONH(4-CF ₃ O-Ph)		
288	CH ₃	CH 2	NHCONH(2, 4-(CH ₃ 0) ₂ -Ph)		
289	СН з	CH 2	NHCONH(3, 4-(CH ₃ O) ₂ -Ph)		

第1表(続き)

No	R 1	A	В	物性
290	СНз	CH ₂	NHCONH(4-NH2-Ph)	
291	CH ₃	CH ₂	NHCONH(4-NO ₂ -Ph)	
292	СНз	CH ₂	NHCONH(4-COOCH ₃ -Ph)	
293	\mathbf{CH}_3	CH_{2}	NHCONH(2, 4-C1 ₂ -Ph)	
294	\mathbf{CH}_3	CH_{2}	NHCSNHCH 3	
295	\mathbf{CH}_3	CH ₂	NHCSNHPh	m. p. 171-172 °C
296	\mathbf{CH}_3	CH_{2}	NHC $(=NCH_3)OC_2H_5$	
297	CH_{3}	CH_{2}	$NHC(=NPh)N(C_2H_5)_2$	
298	CH ₃	\mathbf{CH}_2	NHC(=NPh)SCH ₃	
299	\mathbf{CH}_3	CH ₂	$NHSO_2(4-CH_3-Ph)$	ペースト
300	\mathbf{CH}_3	\mathbf{CH}_2	NHNH 2	
301	CH ₃	CH 2	$NHN=C(CH_3)_2$	
302	\mathbf{CH}_3	\mathbf{CH}_{2}	NHN=CHPh	
303	\mathbf{CH}_3	CH ₂	NHN=C(CH ₃)Ph	
304	\mathbf{CH}_3	\mathbf{CH}_{2}	$Q_{\perp 3}$	
305	\mathbf{CH}_3	\mathbf{CH}_{2}	Q ₁₄	
306	\mathbf{CH}_3	CH ₂	Q ₁₅	
307	CH ₃	CH 2	СНО	
308	\mathbf{CH}_3	CH ₂	CN	
309	СН 3	CH ₂	COOCH 3	
310	\mathbf{CH}_3	CH ₂	COOC 2 H 5	
311	\mathbf{CH}_3	CH 2	$COOC_3H_7-i$	

第1表(続き)

No	\mathbb{R}^{1}	A	В	物性
312	CH ₃	CH ₂	COOC 8 H 1 7 - n	
313	CH_3	CH ₂	COOCH 2 CH=CH 2	
314	CH_3	CH ₂	CONH 2	
315	СНз	CH 2	CONHCH 3	
316	СНз	CH ₂	CONHC 3 H 7 - i	
317	СН з	CH ₂	CON(CH ₃) ₂	
318	CH_{3}	CH ₂	$CO-Q_{\perp G}$	
319	CH_3	CH ₂	CO-Q ₁₇	
320	CH_3	CH ₂	CO-Q ₁₈	
3 21	CH_3	CH ₂	CO-Q ₁₉	
322	CH ₃	CH ₂	CH(COCH ₃) ₂	
3 23	CH_{3}	CH ₂	CH(COOC ₂ H ₅) ₂	
324	СН з	CH ₂	$C(NHCOCH_3)(COOC_2H_5)_2$	m. p. 93-97 °C
325	CH_3	CH ₂	CH(SCH ₃)(SOCH ₃)	
326	СН з	CH ₂	Q 2 0	
327	CH_{3}	CHCI	COOCH ₃	nD 1.5456(23°C)
328	CH_{3}	СНСН 3	CN	
329	CH_{3}	CHCH ₃	COOCH ₃	
330	СН з	C(CH ₃)	₂ CN	
331	CH ₃	C(CH ₃)	2 COOCH 3	
332	CH ₃	CHPh	C1	nD 1.5979(21.8℃)
333	СН 3	CHPh	ОН	m. p. 93. 2°C

第1表(続き)

No	R 1	A	В	物性
334	CH ₃	CHPh	ОСН 3	,
335	CH ₃	CHPh	CN	
336	CH ₃	CHPh	СООН	
337	CH ₃	CH 2 CH 2	COOCH ₃	
338	СН з	CH=CH (E)	COOCH 3	m. p. 70 °C
339	CH ₃	CH=CH (E)	CON(CH ₃) ₂	
340	\mathbf{CH}_3	CH=CH (E)	CONHPh	
341	CH ₃	CH=CH (Z)	COOCH ₃	m. p. 80-85°C
342	CH ₃	CH=CH (E, Z混合)	СНО	m. p. 77-78°C
343	CH ₃	$C=C(SCH_3)_2$	CN	
344	СН з	$Q_{2\ 1}$	CN	
345	CH ₃	$C=C(COOCH_3)_2$	Н	
346	CH ₃	C=C(COOCH ₃)CN	Н	ペースト
347	C H 3	$Q_{2\ 2}$	CN	
348	C_2H_5	CH ₂	Cl	
349	C_2H_5	CH ₂	ОН	
350	C_2H_5	CH ₂	0СН 3	
351	C_2H_5	CH ₂	OCH 2 Ph	
352	C_2H_5	CH ₂	OCH ₂ (4-C	$_{2}\mathrm{H}_{5}-\mathbf{Q}_{1}$)
353	C_3H_7-i	CH ₂	F	
354	C_3H_7-i	CH ₂	Cl	
355	C_3H_7-i	CH ₂	Br	

第1表(続き)

No	R¹	A	В	物性	
356	C_3H_7-i	CH ₂	I		
357	C_3H_7-i	CH ₂	ОН		
358	C_3H_7-i	CH ₂	OCH ₃		
35 9	C_3H_7-i	CH ₂	OCH ₂ Ph		
360	C_3H_7-i	CH ₂	$OCH_2(4-i-C_3H_7-Q_1)$		
361	C_3H_7-i	CH ₂	NH ₂ • HC1		
362	C_3H_7-i	CH ₂	N(CH ₃) ₂		
36 3	C_3H_7-i	CH ₂	$N(CH_2CH=CH_2)_2$		
364	C_3H_7-i	CH ₂	NHCOCH 3		
36 5	CH ₂ C1	CH ₂	ОН	ペースト	
36 6	CF ₃	CH ₂	ОН		
367	Ph		Q 4	m. p. 150 °C	
368	Ph	_	Q_{5}	m. p. 158 ℃	
36 9	Ph	_	$5-(CH_3)_2-Q_5$	m. p. 147 °C	
370	Ph		4 – CH $_3$ – Q $_7$	m. p. 161 °C	
371	Ph		$4-t-C_4H_9-Q_7$	m. p. 110 °C	
372	Ph	_	4-C00CH ₃ -Q ₇	m. p. 124 °C	
373	Ph		4 – CONHCH $_3$ – Q $_7$	m. p. 187 °C	
374	Ph		4 -CH $_2$ COOH-Q $_7$	m. p. 137 ℃	
375	Ph	_	$4-CH_2CONH_2-Q_7$	m. p. 137 °C	
376	Ph	_	4 – CH $_2$ CONHCH $_3$ – Q $_7$	m. p. 154 ℃	
377	Ph	_	5-CH ₃ -Q ₂₃	m. p. 85°C	

第1表(続き)

No	\mathbf{R}^{\perp}	A	В	物性
378	Ph	CH ₂	C1	
379	Ph	CH 2	ОН	
380	Ph	CH ₂	ОСН 3	
381	Ph	CH ₂	OCH 2Ph	
382	Ph	CH 2	$0CH_2(4-Ph-Q_1)$	
38 3	Ph	CH 2	СООСН 3	
384	Ph	CH 2	CON(CH ₃)Ph	
385	Ph	CH 2	CONH(4-CH ₃ O-Ph)	m. p. 129 °C
386	2-C1-Ph	CH 2	ОН	
387	3-C1-Ph	CH ₂	ОН	
388	4-C1-Ph	CH ₂	ОН	
38 9	4 -CH $_3$ -Ph	CH 2	ОН	
390	3 -CH $_3$ -Ph	CH ₂	ОН	
391	4 -CH $_3$ -Ph	CH ₂	ОН	
392	4-t-C ₄ H ₉ -Ph	CH ₂	ОН	
393	2 -CF $_3$ -Ph	CH ₂	ОН	
394	4 -CF $_3$ -Ph	CH ₂	ОН	
395	2, $4-(CH_3)_2-Ph$	CH ₂	ОН	
396	3, $4-(CH_3)_2-Ph$	CH 2	ОН	
397	4-0H-Ph	CH ₂	ОН	
398	4-CH ₃ 0-Ph	CH ₂	ОН	
399	4-CF 3 O-Ph	CH ₂	ОН	

第1表(続き)

No	R 1	A	B 物	性
400	4-PhO-Ph	CH ₂	ОН	
401	2, $4-(CH_3O)_2-Ph$	CH ₂	ОН	
402	$3, 4-(CH_3O)_2-Ph$	CH ₂	ОН	
403	4-C00CH ₃ -Ph	CH ₂	ОН	
404	2, 4-C1 ₂ -Ph	CH ₂	ОН	
405	3, 4-C _{1 2} -Ph	CH ₂	ОН	
406	Q 2 4	CH ₂	ОН	
407	Q 2 5	CH ₂	ОН	
408	Q 2 6	CH ₂	ОН	
409	Q 2 7	CH ₂	ОН	m. p. 158 ℃
410	Q 2 8	CH 2	ОН	
41 1	$6 - C I - Q_{27}$	CH ₂	ОН	
412	Q 2 7		CN	m. p. 129 ℃
413	4-F-Ph	CH 2	0-C0-(4-C1-Ph)	m. p. 79 °C
414	4-F-Ph	CH ₂	$0-(4-CH_3O-Ph)$	m.p. 86 ℃
415	4-F-Ph	CH ₂	$0-C0-CH_2-(4-CH_3-Ph)$	m. p. 113 ℃
416	4-F-Ph	CH ₂	O-CO-NH-Ph	m. p. 99 °C
417	4-F-Ph	CH ₂	$ON=C(CH_3)(4-C1-Ph)$	m.p. 91 ℃
418	4-F-Ph	CH ₂	ОН	m. p. 100 °C
419	4-F-Ph	CH2	Br	m.p. 88 °C
420	4-F-Ph	CH ₂	O-CO-CH 3	m.p. 59 ℃
421	Q ₂₆	_	CN	m.p.190 °C

第1表(続き)

No	R 1	A	B 物	性
422	Ph	CH ₂	CONH-(4-CH₃O-Ph)	m. p. 129 ℃
423	Ph	_	C=NOH(NH ₂)	m. p. 130 °C
424	Ph	_	CN	
425	CH ₃		Q_8	ペースト
426	CH ₃	_	5-CH ₃ -Q ₈ nD 1.	5661(26.4°C)
427	CH ₃	_	SCH 2 CH=CH 2	ペースト
428	CH ₃	_	$SCH_2C \equiv CH$	ペースト
429	СНз	_	SCH 2 -Ph	m. p. 89°C
430	СН 3	_	$SCH_2 - (4 - t - C_4H_9 - Ph)$	m. p. 79°C
431	СН ₃	-	$S-C_3H_7-i$	ペースト
432	CH ₃	_	S-CH ₂ -Q ₂₇	m. p. 78℃
433	CH ₃	_	S-CH ₂ -Q ₂₈	m. p. 97°C

第 1 表中、物性がペーストの化合物のH-NMR のデータを第 2 表に示す。 第 2 表

No H-NMR[CDC1₃/TMS、δ値(ppm)]

208 2.46(s, 3H), 2.63(s, 3H), 5.35(s, 2H), 7.35(d, 2H), 7.77(d, 2H).

第2表(続き)

No	H-NMR[CDC13/TMS、 る値(ppm)]
221	1. 05(t, 6H), 2. 54(q, 4H), 2. 63(s, 3H), 3. 78(s, 2H).
222	2.61(s, 3H), 3.10-3.12(m, 4H), 3.80(s, 2H),
	5. 16-5. 24(m, 4H), 5. 78-5. 89(m, 2H).
265	1. 25(t, 3H), 2. 63(s, 3H), 4. 15(q, 2H), 4. 59(d, 2H),
	5. 2-5. 35(br, 1H).
299	2.44(s, 3H), 2.58(s, 3H), 4.42(d, 2H), 5.37(br, t, 1H)
	7.31(d, 2H), 7.70(d, 2H).
346	1.41(t, 3H), 2.90(s, 3H), 4.20(q, 2H), 8.34(s, 1H).
365	2.58(t, 1H), 5.03(s, 2H), 5.16(d, 2H).
426	3.08(s, 3H), 3.96(d, 2H), 5.27(d, 1H), 5.43(d, 1H),
	6.00(m, 1H).
427	3.08(s, 3H), 5.23(d, 2H), 6.28(s, 1H).
430	1.55(d,6H), 3.08(s,3H), 4.02(m,1H).

本発明の一般式(I) で表される1, 2, 3 - チアジアゾール誘導体又はその塩 20 類は農園芸用病害防除剤として有用であり、例えば稲いもち病(Pyricularia oryzae)、稲紋枯病(Rhizoctonia solani)、稲胡麻葉枯病(Cochiobolus miyabeanus)、大麦及び小麦等のうどんこ病(Erysiphe graminis)の如き種々 の宿主植物についてのうどんこ病、エンバクの冠さび病(Puccinia coronata) 及び他の植物のさび病、トマトの疫病(Phytophthara infestans)及び他の植物 25 の疫病、キュウリのべと病(Pseudoperonospora cubensis)、ブドウのべと病 (Plasmopara viticola)等の種々植物のべと病、リンゴ黒星病(Venturia inaequalis)、リンゴ斑点落葉病(Alternaria mali)、ナシ黒斑病 (Alternaria kikuchiana)、カンキツ黒点病(Diaporthe citr)、シュードモ ナス種、例えばキュウリ斑点細菌病(Pseudomonas syringae pv. lachrymans)、 トマト青枯病(Pseudomonas solanacearum)、キサントモナス種、例えばキャベツ 黒腐病(Xanthomonas campestris)、イネ白葉枯病(Xanthomonas oryzae)、カンキ ツかいよう病(Xanthomonas citri)、エルウィニア種、例えばキャベツ軟腐病 (Erwinia carotovora)等の細菌病、タバコモザイク病 (Tobacco mosaic virus) 5 等のウイルス病等の病害に対して極めて高い防除効果を有するものである。

本発明一般式(I)で表される1,2,3ーチアジアゾール誘導体又はその塩類を有効成分とする農園芸用病害防除剤は、水田作物、畑作物、果樹、野菜、その他の作物及び花卉等に被害を与える前記病害に対して顕著な防除効果を有するものであるので、病害の発生が予測される時期に合わせて、病害の発生前又は発生が確認された時点で水田、畑、果樹、野菜、その他の作物、花卉等の水田水、茎葉又は土壌に処理することにより本発明の農園芸用病害防除剤の所期の効果が奏せられるものである。

10

本発明の農園芸用病害防除剤は、農薬製剤上の常法に従い、使用上都合の良い 形状に製剤して使用するのが一般的である。

- 15 即ち、本発明の一般式(I)で表される1,2,3-チアジアゾール誘導体又は その塩類はこれらを適当な不活性担体に、又は必要に応じて補助剤と一緒に適当 な割合に配合して溶解、分離、懸濁、混合、含浸、吸着若しくは付着させ、適宜 の剤形、例えば懸濁剤、乳剤、液剤、水和剤、粒剤、粉剤、錠剤等に製剤して使 用すれば良い。
- 20 本発明で使用できる不活性担体としては固体又は液体の何れであっても良く、 固体の担体になりうる材料としては、例えばダイズ粉、穀物粉、木粉、樹皮粉、 鋸粉、タバコ茎粉、クルミ殻粉、ふすま、繊維素粉末、植物エキス抽出後の残渣、 粉砕合成樹脂等の合成重合体、粘土類(例えばカオリン、ベントナイト、酸性白 土等)、タルク類(例えばタルク、ピロフィライド等)、シリカ類(例えば珪藻 25 土、珪砂、雲母、ホワイトカーボン〔含水微粉珪素、含水珪酸ともいわれる合成 高分散珪酸で、製品により珪酸カルシウムを主成分として含むものもある。〕)、 活性炭、イオウ粉末、軽石、焼成珪藻土、レンガ粉砕物、フライアッシュ、砂、 炭酸カルシウム、燐酸カルシウム等の無機鉱物性粉末、硫安、燐安、硝安、尿素、 塩安等の化学肥料、堆肥等を挙げることができ、これらは単独で若しくは二種以

上の混合物の形で使用される。

液体の担体になりうる材料としては、それ自体溶媒能を有するものの他、溶媒 能を有さずとも補助剤の助けにより有効成分化合物を分散させうることとなるも のから選択され、例えば代表例として次に挙げる担体を例示できるが、これらは 5 単独で若しくは2種以上の混合物の形で使用され、例えば水、アルコール類(例) えばメタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、エチレングリコ ール等)、ケトン類(例えばアセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチル ケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン等)、エーテル類(例えばエチ ルエーテル、ジオキサン、セロソルブ、ジプロピルエーテル、テトラヒドロフラ ン等)、脂肪族炭化水素類(例えばケロシン、鉱油等)、芳香族炭化水素類(例 10 えばベンゼン、トルエン、キシレン、ソルベントナフサ、アルキルナフタレン 等)、ハロゲン化炭化水素類(例えばジクロロエタン、クロロホルム、四塩化炭 素、塩素化ベンゼン等)、エステル類(例えば酢酸エチル、ジイソプピルフタレ ート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート等)、アミド類(例えばジメ 15 チルホルムアミド、ジエチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等)、ニトリ ル類(例えばアセトニトリル等)、ジメチルスルホキシド類等を挙げることがで きる。

他の補助剤としては次に例示する代表的な補助剤をあげることができ、これらの補助剤は目的に応じて使用され、単独で、ある場合は二種以上の補助剤を併用 20 し、又ある場合には全く補助剤を使用しないことも可能である。

有効成分化合物の乳化、分散、可溶化及び/又は湿潤の目的のために界面活性 剤が使用され、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレ ンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレン高級脂肪酸エステル、ポリオ キシエチレン樹脂酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、

25 ポリオキシエチレンソルビタンモノオレエート、アルキルアリールスルホン酸塩、 ナフタレンスルホン酸縮合物、リグニンスルホン酸塩、高級アルコール硫酸エス テル等の界面活性剤を例示することができる。

又、有効成分化合物の分散安定化、粘着及び/又は結合の目的のために、次に 例示する補助剤を使用することもでき、例えばカゼイン、ゼラチン、澱粉、メチ

25

ルセルロース、カルボキシメチルセルロース、アラビアゴム、ポリビニルアルコール、松根油、糠油、ベントナイト、リグニンスルホン酸塩等の補助剤を使用することもできる。

固体製品の流動性改良のために次に挙げる補助剤を使用することもでき、例え 5 ばワックス、ステアリン酸塩、燐酸アルキルエステル等の補助剤を使用できる。

懸濁性製品の解こう剤として、例えばナフタレンスルホン酸縮合物、縮合燐酸 塩等の補助剤を使用することもできる。

消泡剤としては、例えばシリコーン油等の補助剤を使用することもできる。

有効成分化合物の配合割合は必要に応じて加減することができ、例えば粉剤或 10 いは粒剤とする場合は 0.01~50重量%、又乳剤或いは水和剤とする場合も 同様 0.01~50重量%が適当である。

本発明の農園芸用病害防除剤は各種病害を防除するためにそのまま、又は水等で適宜希釈し、若しくは懸濁させた形で病害防除にに有効な量を当該病害の発生が予測される作物若しくは発生が好ましくない場所に適用して使用すれば良く、

15 例えば水稲の病害防除の目的で本田への水面施用、稲育苗箱施用、湛水直播用種子粉衣等の施用方法、種子消毒法等で使用することができ、麦等の病害に対して茎、葉等へ散布する他に、土壌等に処理して根から吸収させて使用することもできる。

本発明の農園芸用病害防除剤の使用量は種々の因子、例えば目的、対象病害、

20 作物の生育状況、病害の発生傾向、天候、環境条件、剤型、施用方法、施用場所、 施用時期等により変動するが、有効成分化合物として10アール当たり0.1g ~10kgの範囲から目的に応じて適宜選択すれば良い。

本発明の農園芸用病害防除剤を更に防除対象病害、防除適期の拡大のため、或いは薬量の低減をはかる目的で他の農園芸用病害防除剤と混合して使用することも可能である。

以下に本発明の一般式(I) で表される1, 2, 3 - チアジアゾール誘導体又は その塩類の代表的な実施例、処方例及び試験例を示すが、本発明はこれらに限定 されるものではない。

実施例1. 4-メチル-1, 2, 3-チアジアゾール-5-カルバルデヒドの

製造(化合物No 7)

5

9.9g(46ミリモル)のクロロクロム酸ピリジニウム及び10gのシリカゲルを25mlの塩化メチレンに懸濁し、3.0g(23ミリモル)の4-メチル-1,2,3-チアジアゾール-5-イルメタノールを加え、室温下に4時間攪拌し、反応を行った。反応終了後、反応液をエーテルで希釈し、フロリジルを10 濾過し、得られた濾液を減圧下に濃縮し、残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(n-ヘキサン:酢酸エチル=3:1)で精製することにより目的物を2.0g得た。

物性: nD 1.5555(26°C) 収率:62%

実施例 2. 5 - ベンゾイルー 4 - メチルー 1, 2, 3 - チアジアゾールの製造 15 (化合物No 9)

20 0.50g(3.5ミリモル)の4ーメチルー1,2,3ーチアジアゾールー5ーカルボン酸を2.0g(15ミリモル)の塩化チオニルに加え2時間加熱下に攪拌し、次いで減圧下に塩多チオニルを留去し、得られた残渣を塩化アルミニウム1.8g(15ミリモル)及びベンゼン20m1の溶液に加え3時間加熱下に反応を行った。反応終了後、反応液を氷水中に注ぎ、目的物を酢酸エチルで抽出し、有機層を飽和食塩水で洗浄、次いで乾燥後、減圧下に溶媒を留去し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(nーヘキサン:酢酸エチルー4:1)で精製することにより目的物を0.69g得た。

物性: nD 1. 6 1 4 5 (2 2 ℃) 収率: 9 7 %

実施例3. O-ベンジル-4-メチル-1, 2, 3-チアジアゾール-5-カ

ルバルデヒドオキシムの製造(化合物No 2 1)

5

実施例1で得られた4-メチル-1,2,3-チアジアゾール-5-カルバルデヒド0.40g(3.1ミリモル)、0.60g(3.8ミリモル)のベンジルオキシアミン塩酸塩及び0.50g(3.8ミリモル)の酢酸ナトリウムを10m1のエタノールに加えて4時間加熱還流下に反応を行った。反応終了後、反応 応液に酢酸エチルを加えで濾過し、沈殿物を除いた後、減圧下に濃縮して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(n-ヘキサン:酢酸エチルー4:1)で精製することにより目的物を0.66g得た。

物性: nD 1.5998 (25℃) 収率: 91%

実施例 4. 5-(5-メルカプト-1, 3, 4-オキサジアゾール-2-イ

15 ル) - 4 - メチル-1, 2, 3 - チアジアゾールの製造(化合物No 1 0 2)



20

1. 1g(7. 2ミリモル)の4-メチル-1,2,3-チアジアゾール-5 ーカルボヒドラジドを15m1のエタノールに溶解し、0.3gの水酸化カリウムの1m1水溶液を加え、次いで0.6m1の二硫化炭素を加えて6.5時間加熱還流下に反応を行った。反応終了後、減圧下に溶媒を留去し、水を加えて酢酸25で酸性とし、析出する結晶を濾集することにより目的物0.82gを得た。

物性:m. p. 182℃ 収率:59%

実施例 5. 4-メチルー 5-(5-メチルチオー 1, 3, 4-オキサジアゾールー 2-イル) - 1, 2, 3-チアジアゾールの製造(化合物No 1 0 3)

5

0.40g(2.0ミリモル)の5-(5-メルカプト-1,3,4-チアジアゾール-2-イル)-4-メチル-1,2,3-チアジアゾール、0.43g(3.0ミリモル)のヨウ化メチル、0.83g(6.0ミリモル)の炭酸カリウムを10m1のアセトン中に加え、5時間加熱還流下に反応を行った。反応終10了後、沈殿物を濾去し、濾液を減圧下に濃縮して得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(n-ヘキサン:酢酸エチル=2:1)で精製することにより目的物を0.41g得た。

物性:m. p. 65℃

収率:96%

実施例 6. 5 - クロロメチルー 4 - メチルー 1, 2, 3 - チアジアゾールの製 15 造(化合物No 1 0 4)

物性: nD 1.5590(26°C) 収率: 81% 実施例7. 4-メチル-1, 2, 3-チアジアゾール-5-イルメタノールの 製造(化合物No105)

5 0.10g(2.5ミリモル)の水酸化ナトリウムを10m1のエタノールに溶解し、1.0g(5.8ミリモル)の4-メチル-1,2,3-チアジアゾール-5-カルボン酸エチルを加え、次いで0.33g(8.7ミリモル)の水素化ホウ素ナトリウムを加えて室温下に反応を行った。反応終了後、反応液に水を加えて過剰の水素化ホウ素ナトリウムを分解した後、酢酸エチルで目的物を抽出し、水洗及び乾燥後、減圧下に溶媒を留去し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(n-ヘキサン:酢酸エチル=2:1)で精製することにより目的物を0.36g得た。

物性: n D 1. 5 5 3 (2 1 °C) 収率: 4 8 %

実施例 8. 4 - メチル-5 - ベンジルオキシメチル-1, 2, 3 - チアジアゾ 15 - ルの製造(化合物No 1 0 9)

20 0.40g(3.1ミリモル)の4-メチル-1,2,3-チアジアゾール-5-イルメタノールを10m1のアセトンに溶解し、1.6g(12ミリモル)の炭酸カリウム及び0.80g(4.5ミリモル)のベンジルブロミドを加えて10時間加熱還流下に反応を行った。反応終了後、沈殿物を濾去し、減圧下に溶媒を留去し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(n-ヘキサン:酢酸エチル=3:1)で精製することにより目的物を0.65g得た。

物性: n D 1.5730 (25℃) 収率:96% 実施例9.4,4'-ジメチル-5,5'-オキシビス (メチル-1,2,3 -チアジアゾール)の製造 (化合物No129)

5 2.0g(15ミリモル)の4-メチル-1,2,3-チアジアゾール-5-イルメタノール及び3.9g(39ミリモル)のトリエチルアミンを20m1のテトラヒドロフランに溶解し、氷冷下に3.5g(18ミリモル)のトシルクロリドを加え、室温下に1日反応を行った。次いで反応液に飽和食塩水を加えて反応を停止し、目的物を酢酸エチルで抽出し、抽出液を希塩酸、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順で洗浄し、減圧下に溶媒を濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(n-ヘキサン:酢酸エチル=4:1)で精製することにより目的物を1.1g得た。

物性: nD 1.547(26°C) 収率: 57%

実施例 1 0 . 4 - メチル- 1 , 2 , 3 - チアジアゾール- 5 - イルメチル ア 15 セテート)の製造(化合物No 1 5 0)

20 0.50g(3.8ミリモル)の4-メチル-1,2,3-チアジアゾールー5-イルメタノール、0.50g(5.7ミリモル)のアセチルクロリド及び0.80g(7.6ミリモル)のトリエチルアミンを10m1のテトラヒドロフランに溶解し、室温下に18時間反応を行った。次いで反応液に飽和食塩水を加えて反応を停止し、目的物を酢酸エチルで抽出し、水洗及び乾燥後、減圧下に溶媒を25濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(n-ヘキサン:酢酸エチル=3:1)で精製することにより目的物を0.70g得た。

物性: n D 1. 3580 (25°C) 収率: 100% 実施例11. エチル 4-メチル-1, 2, 3-チアジアゾール-5-イルメ チル カーボネートの製造(化合物No180)

5 0.50g(3.8ミリモル)の4-メチル-1,2,3-チアジアゾールー5-イルメタノールを5m1のテトラヒドロフランに溶解し、0.80g(7.6ミリモル)のトリエチルアミン及び0.60g(5.7ミリモル)のクロロ炭酸エチルを加え、室温下に22時間反応を行った。次いで反応液に水を加えて反応を停止し、目的物を酢酸エチルで抽出し、水洗及び乾燥後、減圧下に溶媒を濃10縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(n-ヘキサン:酢酸エチル=5:1)で精製することにより目的物を0.50g得た。

物性: n D 1. 5 0 4 1 (2 6 ℃) 収率: 6 8 %

実施例12. 4-メチルー5-フェニルチオメチルー1, 2, 3-チアジアゾールの製造(化合物No 2 0 9)

15

N CH3

N CH2 OH

N CH2 S

0.50g(3.8ミリモル)の4-メチル-1,2,3-チアジアゾールー
 5-イルメタノールに氷冷下、3m1の塩化チオニルを加えて4時間反応を行い、次いで減圧下に濃縮し、該濃縮液に1.30g(11.5ミリモル)の炭酸カリウム、0.38g(3.4ミリモル)のチオフェノール及び10m1のアセトンを加えて7時間加熱還流下に反応を行った。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、沈殿物を濾去した後、減圧下に溶媒を濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(n-ヘキサン:酢酸エチル=5:1)で精製することにより目的物を0.64g得た。

物性: nD 1.636(25°C) 収率:85% 実施例13. 4-メチル-5-フェニルスルホニルメチル-1,2,3-チアジアゾールの製造(化合物No211)

5 0.20g(0.99ミリモル)の4-メチル-5-フェニルチオメチル-1,2,3-チアジアゾールを5.0mlの塩化メチレンに溶解し、該溶液に0.40g(2.3ミリモル)のメタクロロ過安息香酸を加えて20時間室温下に反応を行った。次いで反応液に亜硫酸水素ナトリウム水溶液を加えて反応を停止し、目的物を酢酸エチルで抽出し、有機層を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄後、10減圧下に溶媒を濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(n-ヘキサン:酢酸エチル=2:1)で精製することにより目的物を0.23g得た。

物性:m. p. 118℃ 収率:100%

実施例 1 4. 5 - アミノメチルー 4 - メチルー 1, 2, 3 - チアジアゾール塩 15 酸塩の製造 (化合物No 2 2 0)

20 7.0g(47ミリモル)の5ークロロメチルー4ーメチルー1,2,3ーチアジアゾール及び9.0g(94ミリモル)のホルムイミドナトリウムを50m1のアセトニトリルに加え、16時間加熱還流下に反応を行った。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、飽和食塩水を加えて目的物を酢酸エチルで抽出し、水洗及び乾燥ご、減圧下に溶媒を濃縮した。次いで、得られた結晶に40m1の水25を加えて攪拌下に30m1の濃塩酸を加えた。10分後に減圧下で水と塩酸を留去し、残渣を酢酸エチルで洗浄することにより目的物を6.6g得た。

物性:m. p. > 2 5 0 ℃ 収率:77%

実施例 1.5. 5-(N, N-ジアリルアミノ) メチル<math>-4-メチル-1, 2, 3-チアジアゾールの製造(化合物No 2.2.2)

- 5 0.50g(3.0ミリモル)の5-アミノメチル-4-メチル-1,2,3 -チアジアゾール塩酸塩、1.10g(9.0ミリモル)の臭化アリル及び2. 1g(15ミリモル)の炭酸カリウムを15m1のアセトンに加え、20時間加熱還流下に反応を行った。反応終了後、反応液を濾過して沈殿物を除き、減圧下に溶媒を濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(n-ヘ
- 10 キサン: 酢酸エチル=3:1) で精製することにより目的物を0.42g得た。

物性:ペースト状物

収率:67%

H-NMR [CDC1₃/TMS、δ値(ppm)]

2.61(s.3H), 3.10-3.12(m.4H), 3.80(s.2H), 5.16-5.24(m.4H),

5. 78-5. 89(m. 2H).

15 実施例 1 6. (E) - 3 - (4 - メチル- 1, 2, 3 - チアジアゾール- 5 - イル) - 2 - プロペン酸メチル (化合物No 3 3 8) 及び (Z) - 3 - (4 - メチル- 1, 2, 3 - チアジアゾール- 5 - イル) - 2 - プロペン酸メチル (化合物No 3 4 1) の製造

0.40g(3.1ミリモル)の4-メチル-1,2,3-チアジアゾール-25 5-カルバルデヒドをテトラヒドロフランに溶解し、該溶液に1.1g(3.4ミリモル)のトリフェニルホスホラニリデン酢酸メチルを加え、16時間室温下に反応を行った。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、飽和食塩水を加えて目的物を酢酸エチルで抽出し、水洗及び乾燥後、減圧下に溶媒を濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(n-ヘキサン:酢酸エチル=5:

1) で精製することにより目的物であるE-体を0. 49g、Z-体を0. 05g

物性: E-体 m. p. 70℃ 収率:90%

Z-体 m. p. 80-85℃ 収率:10%

5 実施例17. 2-シアノ-3-(4-メチル-1, 2, 3-チアジアゾール-5-イル)-2-プロペン酸エチルの製造(化合物No346)

10

1. 5 g (1 2 ミリモル)の4 - メチル- 1, 2, 3 - チアジアゾール- 5 - カルバルデヒド、1. 5 g (1 3 ミリモル)のシアノ酢酸エチル、0. 4 0 g (6. 0 ミリモル)のピロリジン及び0. 2 0 g (1. 2 ミリモル)のトシル酸 を5 0 m 1 のトルエンに加え、Dean-Stark脱水装置を備えた反応容器で2時間加熱還流下に反応を行った。反応終了後、反応液に飽和食塩水を加えて目的物を酢酸エチルで抽出し、有機層を希塩酸、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水の順で洗浄し、減圧下に溶媒を濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(n - ヘキサン:酢酸エチル= 3:1)で精製すること により目的物を0.73 g 得た。

物性:ペースト状物

収率:30%

H-NMR [CDC13/TMS、 δ値(ppm)]

1. 41(t, 3H), 2. 90(s, 3H), 4. 20(g, 2H), 8. 34(s, 1H).

実施例 1 8. 4 - フェニル - 3, 4, 5, 6 - テトラヒドロピリミジン - 2 - 25 イル - 1, 2, 3 - チアジアゾールの製造(化合物 No 3 6 8)

5 0.95g(5.0ミリモル)の4-フェニル-1,2,3-チアジアゾールー5-カルボニトリル及び3.8g(50ミリモル)の1,3-プロパンジアミンをを10m1のエタノールに溶解し、0.05gのナトリウムエトキシドを加えて8時間加熱還流下に反応を行った。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、溶媒を減圧下に留去し、目的物を酢酸エチルで抽出した。有機層を減圧下に濃縮し、得られた油状物を少量の酢酸エチルで再結晶することにより目的物を0.68g得た。

物性:m. p. 158℃ 収率:55%

 $\begin{array}{c|c}
N & & & \\
\parallel & & \\
N & & \\
N$

1. 1g(5.0ミリモル)の4-フェニル-1,2,3-チアジアゾールー205-カルボチオアミド及び0.92g(5.0ミリモル)のブロモピルビン酸メチルを20m1のクロロベンゼンに溶解し、3時間加熱還流下に反応を行った。反応終了後、反応液を室温まで冷却し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて目的物を酢酸エチルで抽出した。抽出液を減圧下に溶媒を濃縮し、得られた残渣をシリカゲルカラムクロマトグラフィー(n-ヘキサン:酢酸エチル=3:1)で精製することにより目的物を0.74g得た。

物性:n. p. 1 2 4 ℃ 収率:4 1 %

以下に本発明の代表的な実施例及び試験例を示す。

尚、処方例中、部とあるのは重量部を示す。

処方例1

WO 98/14437		PCT/JP97/03467
	5 7	

第1表記載の化合物50部キシレン40部ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルと

アルキルベンゼンスルホン酸カルシウムとの混合物 10部

5 以上を均一に混合溶解して乳剤とする。

処方例2

第1表記載の化合物3部クレー粉末8 2部珪藻土粉末1 5部

10 以上を均一に混合粉砕して粉剤とする。

処方例3

第1表記載の化合物5部ベントナイトとクレーの混合粉末90部リグニンスルホン酸カルシウム5部

15 以上を均一に混合し、適量の水を加えて混練し、造粒、乾燥して粒剤とする。 処方例 4

第1表記載の化合物 20部

カオリンと合成高分散珪酸 75部

ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルとアル

20 キルベンゼンスルホン酸カルシウムとの混合物 5部

以上を均一に混合粉砕して水和剤とする。

試験例1. 水面施用によるイネいもち病防除試験

1/10000アールのポットで栽培した水稲(5~6 葉期) に第1表記載の 化合物を有効成分とする薬剤を有効成分として200g/10aの割合で水面施 25 用し、温室内に1週間放置した後、イネいもち病菌(Pyricularia oryzae)の胞 子懸濁液を噴霧接種した。

接種後、湿室に1日放置した後、温室に移し、接種6日間置いて十分に発病させた後、各葉の病斑数を調査し、無処理区と比較して防除価を算出し、下記の基準に従って判定を行った。

WO 98/14437 PCT/JP97/03467

A : 防除価 100~95%

B: 防除価 94~85%

C: 防除価 84~60%

D : 防除価 59~ 0%

上記の試験の結果、第1表に記載の化合物優れたいもち病防除活性を示し、7、17~19、21、24、35、36、60、62、66~69、77、83、84、87~89、91、93~100、102、104~106、109、129、150、162、180、209、220、229、239、239、260、263、273、295、295、299、327、338、341、342、3
 46、365、367、369、371、376はC以上の判定であり、特に化合物7、37、88、89、91、104、105、109、129、150、220、221、222、239、239、260、263、273、299、327、

3 4 2 、 3 6 7 、 3 7 1 は A の 防除効果を示すものである。

請求の範囲

1. 一般式(I)

 $\begin{array}{c|c}
N & R' \\
N & A-B
\end{array}$

〔式中、R ' は水素原子、C₁-C₈ アルキル基、ハロC₁-C₄ アルキル基、フェニ ル基、同一又は異なっても良く、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、 10 C₁-C₄ アルキル基、ハロC₁-C₄ アルキル基、C₁-C₄ アルコキシ基、ハロC₁-C₄ ア ルコキシ基又はC₁-C₄ アルコキシカルボニル基から選択される1~5個の置換基 を有する置換フェニル基、同一又は異なっても良く、1~3個の酸素原子、窒素 原子又は硫黄原子を有する5~6員へテロ環、又は同一若しくは異なっても良く、 ハロゲン原子、シアノ基、水酸基、メルカプト基、C₁-C₄ アルキル基、C₁-C₄ ア 15 ルコキシ基、C₁-C₄ アルキルチオ基、カルボニル基、カルボキシル基、カルボキ シ C₁-C₄アルキル基、C₁-C₄ アルコキシカルボニル基、C₁-C₄ アルコキシカルボ ニル C_1 - C_4 アルキル基、アミノ基、同一又は異なっても良く、 $1 \sim 2$ 個の C_1 - C_4 アルキル基又はフェニル基より選択される置換基を有する置換アミノ基、カルバ モイル基、同一又は異なっても良く、 $1 \sim 2$ 個の $C_1 - C_4$ アルキル基又はフェニル 20 基より選択される置換基を有する置換カルバモイル基、カルバモイルC₁-C₄アル キル基又は同一若しくは異なっても良く、1~2個のC₁-C₄アルキル基又はフェ ニル基より選択される置換基を有する置換カルバモイルC;-C。 アルキル基から選 択される1~4個の置換基を有し、同一又は異なっても良く、1~3個の酸素原 子、窒素原子、又は硫黄原子を有する置換5~6員へテロ環を示し、Aは

25

(式中、 R^2 及び R^3 は同一又は異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、シア

ノ基、ホルミル基、 C_1 - C_4 アルキル基、 C_1 - C_4 アルコキシ基、 C_1 - C_4 アルキルチオ基、 C_1 - C_4 アルキルスルフィニル基、 C_1 - C_4 アルキルスルホニル基、 C_1 - C_4 アルキルカルボニル基、 C_1 - C_4 アルコキシカルボニル基、 D_1 - D_2 大酸基、シアノ基、ニトロ基、 D_1 - D_2 アルキル基、 D_1 - D_2 アルキル基、 D_1 - D_3 アルキル基、 D_1 - D_4 アルコキシ基、 D_1 - D_4 アルコキシ基、 D_1 - D_4 アルコキシカルボニル基から選択される D_2 の置換基を有する置換フェニル基、 D_3 - D_4 アルカルボニル基、又は同一若しくは異なっても良く、ハロゲン原子、大酸基、シアノ基、 D_1 - D_4 アルキル基、又は D_1 - D_4 アルコキシカルボニル基から選択される D_4 アルキル基、又は D_1 - D_4 アルコキシカルボニル基から選択される D_4 の置換基を環上に有する置換フェニルカルボニル基を示し、 D_4 の整数を示す。)、 D_4 のでので表述を示す。)、 D_4 のであるでは、 D_4 のであるであるでは、 D_4 のであるでは、 D_4 のでもな、 D_4 のでは、 D_4 のでは、 D_4 のでは、 D_4 のでは、 D_4 のでは、 D_4 のであるでは、 D_4 のでは、 D_4

-NR 8 -

(式中、R[®]は水素原子、ホルミル基、C₁-C₈ アルキル基、ハロC₁-C₄ アルキル 15 基、C₂-C₄ アルケニル基、ハロC₂-C₄ アルケニル基、C₂-C₄ アルキニル基、ハロ C_2-C_4 アルキニル基、 C_1-C_4 アルキルチオ基、 C_1-C_4 アルキルスルフィニル基、 Cュ-C₄ アルキルスルホニル基、Cュ-C₄ アルキルカルボニル基、Cュ-C₄ アルコキシ カルボニル基、カルバモイル基、同一又は異なっても良く、C₁-C₄ アルキル基又 はフェニル基から選択される1~2個の置換基を有する置換カルバモイル基、フ 20 ェニル基、同一又は異なっても良く、ハロゲン原子、シアノ基、水酸基、C₁-C₄ アルキル基、 C₁-C₄アルコキシ基、又はC₁-C₄ アルコキシカルボニル基から選択 される1~5個の置換基を有する置換フェニル基、フェニルC,-C。アルキル基、 同一又は異なっても良く、ハロゲン原子、シアノ基、水酸基、C₁-C₄ アルキル基、 C_1-C_4 アルコキシ基、又は C_1-C_4 アルコキシカルボニル基から選択される $1\sim 5$ 個の置換基を環上に有する置換フェニルC₁-C₄ アルキル基、フェニルカルボニル 25 基、又は同一若しくは異なっても良く、ハロゲン原子、シアノ基、水酸基、C_ -C4 アルキル基、 C1-C4アルコキシ基、又はC1-C4 アルコキシカルボニル基から 選択される1~5個の置換基を環上に有する置換フェニルカルボニル基を示す。) で示される基で中断されても良い C_2 - C_6 アルキレン基により $3 \sim 7$ 員環を形成す

ることもでき、該 $3\sim7$ 員環は1以上の同一又は異なっても良いハロゲン原子又は C_1-C_4 アルキル基から選択される置換基を有することもできる。mは $0\sim4$ の整数を示す。)、

5

$$C = C$$

$$R^{2}$$

(式中、R²及びR³は前記に同じ。)、

10

$$C = C$$

$$R^{2}$$

$$R^{3}$$

(式中、R²及びR³は前記に同じ。)、

15 又は

$$C = C$$

$$R^{2}$$

20 (式中、R²及びR³は前記に同じ。)

を示し、BはAの定義中、mが0の場合、シアノ基、同一又は異なっても良く、酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子から選択される $1\sim3$ 個のヘテロ原子を有する $5\sim6$ 員ヘテロ環、同一又は異なっても良く、ハロゲン原子、シアノ基、水酸基、メルカプト基、 C_1-C_4 アルキル基、 C_1-C_4 アルコキシ基、 C_1-C_4 アルキルチ オ基、カルボニル基、カルボキシル基、カルボキシ C_1-C_4 アルキル基、 C_1-C_4 アルコキシカルボニル基、アミノ基、同一又は異なっても良く、 $1\sim2$ 個の $1-C_4$ アルキル基又はフェニル基により置換されたアミノ基、カルバモイル基、同一又は異なっても良く、 $1\sim2$ 個の $1-C_4$ アルキル基又はフェニル基により置換されたカルバモイル基、カルバモイ

WO 98/14437 PCT/JP97/03467

ル C_1 - C_4 アルキル基又は同一若しくは異なっても良く、 $1\sim 2$ 個の C_1 - C_4 アルキル基又はフェニル基により置換されたカルバモイル C_1 - C_4 アルキル基から選択される $1\sim 4$ 個の置換基を有し、同一又は異なっても良く、酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子から選択される $1\sim 3$ 個のヘテロ原子を有する置換 $5\sim 6$ 員ヘテロ5 環、又は

 $-C(=X)R^4$

(式中、R⁴ は水素原子、C₁-C₈ アルキル基、ハロC₁-C₄ アルキル基、C₂-C₄ 10 アルケニル基、ハロC₂-C₄ アルケニル基、C₂-C₄ アルキニル基、ハロC₂-C₄ アル キニル基、フェニル基、同一又は異なっても良く、ハロゲン原子、シアノ基、水 酸基、C₁-C₄ アルキル基、C₁-C₄ アルコキシ基、又はC₁-C₄ アルコキシカルボニ ル基から選択される1~5個の置換基を有する置換フェニル基、フェニル(_-C_ アルキル基、同一又は異なっても良く、ハロゲン原子、シアノ基、水酸基、CL 15 -C₄ アルキル基、C₁-C₄ アルコキシ基、又はC₁-C₄ アルコキシカルボニル基から 選択される1~5個の置換基を有する置換フェニルCュ-C。 アルキル基、同一又は 異なっても良く、酸素原子、窒素原子又は硫黄原子から選択される1~3個のへ テロ原子を有する5~6員ヘテロ環、又は同一若しくは異なっても良く、ハロゲ ン原子、シアノ基、水酸基、メルカプト基、C₁-C₄ アルキル基、C₁-C₄ アルコキ 20 シ基、C₁-C₄ アルキルチオ基、カルボニル基、カルボキシル基、カルボキシC₁ -C4 アルキル基、C1-C4 アルコキシカルボニル基、C1-C4 アルコキシカルボニル C:-C4 アルキル基、アミノ基、同一又は異なっても良く、C:-C4 アルキル基又は フェニル基から選択される1~2個の置換基を有する置換アミノ基、カルバモイ ル基、同一又は異なっても良く、C₁-C₄ アルキル基又はフェニル基から選択され る1~2個の置換基を有する置換カルバモイル基、カルバモイルC、-C、 アルキル 基、又は同一若しくは異なっても良く、C₁-C₄ アルキル基又はフェニル基から選 択される1~2個の置換基を有する置換カルバモイルC₁-C₄アルキル基から選択 される1~4個の置換基を有し、同一又は異なっても良く、酸素原子、窒素原子 又は硫黄原子から選択される1~3個のヘテロ原子を有する置換5~6員ヘテロ

環を示す。

XはO、S、

 $N-R^6$

5 (式中、R⁶ は後記に示す。)、

 $NO-R^6$

(式中、R⁶ は後記に示す。)、

 $N(\rightarrow 0) - R^6$

(式中、R⁶ は後記に示す。)、

NN(R⁶)R⁷

(式中、R⁶ 及びR⁷ は後記に示す。)又は

15

 $NN=C(R^6)R^7$

(式中、 R^6 及び R^7 は同一又は異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、ホルミル基、 C_1 - C_4 アルキル基、 C_2 - C_4 アルケニル基、 C_2 - C_4 アルキニル基、 C_1 - C_4 アルキルスルホニル基、 C_1 - C_2 0 アルキルスルホニル基、ハロ C_1 - C_4 アルキルスルホニル基、 C_1 - C_2 0 アルキルカルボニル基、 C_1 - C_4 アルコキシカルボニル基、フェニル基、同一又は異なっても良く、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、 C_1 - C_4 アルキル基、ハロ C_1 - C_4 アルコキシ基、アミノ基又は C_1 - C_4 アルコキシカルボニル基から選択される $1\sim 5$ 個の置換基を有する置換フェニル基、フェニル C_1 - C_4 アルキル基、同一又は異なっても良く、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、 C_1 - C_4 アルキル基、ハロ C_1 - C_4 アルキル基、カルボニル基から選択される $1\sim 5$ 個の置換基を環上に有する置換フェニル C_1 - C_4 アルキル基、フェニルカルボニル基、同一又は異なっても良く、ハロゲン原ク、アルキル基、フェニルカルボニル基、同一又は異なっても良く、ハロゲン原ク、アルキル基、フェニルカルボニル基、同一又は異なっても良く、ハロゲン原ク、アルキル基、フェニルカルボニル基、同一又は異なっても良く、ハロゲン原

WO 98/14437 PCT/JP97/03467

子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、C₁-C₄ アルキル基、ハロC₁-C₄ アルキル基、 C₁-C₄ アルコキシ基、ハロC₁-C₄ アルコキシ基又はC₁-C₄ アルコキシカルボニル 基から選択される1~5個の置換基を有する置換フェニルカルボニル基、カルバ モイル基、同一又は異なっても良いC₁-C₄ アルキル基、フェニル基又は同一若し 5 くは異なっても良く、ハロゲン原子、C₁-C₄ アルキル基、ハロC₁-C₄ アルキル基、 C_1-C_4 アルコキシ基又はハロ C_1-C_4 アルコキシ基から選択される $1\sim5$ 個の置換 基を環上に有する置換フェニル基から選択される1~2個の置換基を有する置換 カルバモイル基、フェニルスルホニル基、同一又は異なっても良く、ハロゲン原 子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、C₁-C₄ アルキル基、C₁-C₄ アルコキシ基、又 10 はC₁-C₄ アルコキシカルボニル基から選択される1~5個の置換基を有する置換 フェニルスルホニル基、チオカルバモイル基、同一又は異なっても良いC₁-C₄ア ルキル基又はフェニル基により置換されたチオカルバモイル基、C₁-C₄ アルコキ シカーボンイミドイル基、同一又は異なっても良いC_-C。 アルキル基又はフェニ ル基から選択される置換基を窒素原子上に有する0,-0, アルコキシカーボンイミ ドイル基、C₁-C₄ アルキルチオカーボンイミドイル基、同一又は異なっても良い C₁-C₄ アルキル基又はフェニル基から選択される置換基を窒素原子上に有するC₁ -C4 アルキルチオカーボンイミドイル基、C1-C4 アルキルスルフィニルカーボン イミドイル基、同一又は異なっても良いC₁-C₄ アルキル基又はフェニル基から選 択される置換基を窒素原子上に有するC、ーC。 アルキルスルフィニルカーボンイミ 20 - ドイル基、C₁-C₄ アルキルスルホニルカーボンイミドイル基、同一又は異なって も良いC₁-C₄ アルキル基又はフェニル基から選択される置換基を窒素原子上に有 するC₁-C₄ アルキルスルホニルカーボンイミドイル基、アミジノ基、同一又は異 なっても良く、 C_1 - C_6 アルキル基又はフェニル基により置換されたアミジノ基、 同一又は異なっても良く、酸素原子、窒素原子又は硫黄原子から選択される1~ 3個のヘテロ原子を有する5~6員ヘテロ環、又は同一若しくは異なっても良く、 25 ハロゲン原子、シアノ基、水酸基、メルカプト基、C₁-C₄ アルキル基、C₁-C₄ ア ルコキシ基、C₁-C₄ アルキルチオ基、カルボニル基、カルボキシル基、カルボキ シC₁-C₄ アルキル基、C₁-C₄ アルコキシカルボニル基、C₁-C₄ アルコキシカルボ ニル C_1 - C_4 アルキル基、アミノ基、同一又は異なっても良く、 $1 \sim 2$ 個の C_1 - C_4

アルキル基又はフェニル基により置換されたアミノ基、カルバモイル基、同一又は異なっても良く、 $1 \sim 2$ 個の $C_1 - C_4$ アルキル基又はフェニル基により置換されたカルバモイル基、カルバモイル $C_1 - C_4$ アルキル基、又は同一若しくは異なっても良く、 $1 \sim 2$ 個の $C_1 - C_4$ アルキル基又はフェニル基により置換されたカルバモ イル $C_1 - C_4$ アルキル基から選択される $1 \sim 4$ 個の置換基を有し、同一又は異なっても良く、酸素原子、窒素原子又は硫黄原子から選択される $1 \sim 3$ 個のヘテロ原子を有する置換 $5 \sim 6$ 員ヘテロ環を示し、 R^6 及び R^7 は一緒になって-0-、-S(0)n-(式中、n は前記に同じ。)、-0-又は

$-N(R^8)-$

(式中、R®は前記に同じ、。)

換5~6員へテロ環、

で示される基で中断されても良い C_2 - C_6 アルキレン基により $3 \sim 7$ 員環を形成することもでき、該 $3 \sim 7$ 員環は 1 以上の同一又は異なっても良いハロゲン原子又 は C_1 - C_4 アルキル基から選択される置換基を有することもできる。)を示す。)を示す。

mが1以上の場合、Bは水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、同一又は異なっても良い、酸素原子、窒素原子又は硫黄原子から選択される1~3個のヘテロ原子を有する5~6員ヘテロ環、同一又は異なっても良く、ハロゲン原子、水酸基、20シアノ基、メルカプト基、C1-C4アルキル基、C1-C4アルコキシ基、C1-C4アルキル基、カルボニル基、カルボキシル基、カルボキシC1-C4アルキル基、C1-C4アルコキシカルボニル基、C1-C4アルコキシカルボニル基、C1-C4アルコキシカルボニル基、C1-C4アルコキシカルボニル基、アミノ基、カルバモイル基、同一又は異なっても良い1~2個のC1-C4アルキル基又はフェニル基から選択される置換基を有する置換カルバモイル基、カルバモイルと1-C4アルキル基又はフェニル基から選択される置換基を有する置換カルバモイルC1-C4アルキル基又はフェニル基から選択される置換基を有する置換カルバモイルC1-C4アルキル基又はフェニル基から選択される置換基を有し、同一又は異なっても良く、酸素原子、窒素原子又は硫黄原子から選択される1~3個のヘテロ原子を有する置

 $-C(=X)R^5$

(式中、Xは前記に同じくし、R⁵ は水素原子、C₁-C₈ アルキル基、ハロC₁ -C4 アルキル基、C2-C4 アルケニル基、ハロC2-C4 アルケニル基、C2-C4 アルキ 5 ニル基、ハロC2-C4 アルキニル基、フェニル基、同一又は異なっても良く、ハロ ゲン原子、シアノ基、水酸基、C₁-C₄ アルキル基、C₁-C₄ アルコキシ基又はC₁ -C4 アルコキシカルボニル基から選択される1~5個の置換基を有する置換フェ ニル基、フェニルC₁-C₄ アルキル基、同一又は異なっても良く、ハロゲン原子、 シアノ基、水酸基、C₁-C₄ アルキル基、C₁-C₄ アルコキシ基又はC₁-C₄ アルコキ シカルボニル基から選択される1~5個の置換基を環上に有する置換フェニルC」 -C4 アルキル基、同一又は異なっても良く、酸素原子、窒素原子又は硫黄原子か ら選択される1~3個のヘテロ原子を有する5~6員ヘテロ環、同一又は異なっ ても良く、ハロゲン原子、シアノ基、水酸基、メルカプト基、C₁-C₄アルキル基、 C_1-C_4 アルコキシ基、 C_1-C_4 アルキルチオ基、カルボニル基、カルボキシル基、 15 カルボキシC₁-C₄ アルキル基、C₁-C₄ アルコキシカルボニル基、C₁-C₄ アルコキ シカルボニルC、-C、 アルキル基、アミノ基、同一又は異なっても良く、C、-C。 ア ルキル基又はフェニル基から選択される1~2個の置換基を有する置換アミノ基、 カルバモイル基、同一又は異なっても良く、C₁-C₄ アルキル基又はフェニル基か ら選択される1~2個の置換基を有する置換カルバモイル基、カルバモイルC」 20 -C, アルキル基、又は同一若しくは異なっても良く、C,-C, アルキル基又はフェ ニル基から選択される1~2個の置換基を有する置換カルバモイルC₁-C』アルキ ル基から選択される1~4個の置換基を有し、同一又は異なっても良く、酸素原 子、窒素原子又は硫黄原子から選択される1~3個のヘテロ原子を有する置換5 ~ 6 昌ヘテロ環、

25

 $0 - R^{6}$

(式中、R⁶ は前記に同じ。)、

 $S(0)n-R^6$

(式中、n及びR⁶ は前記に同じ。)又は

 $N(R^6)R^7$

(式中、R⁶ 及びR⁷ は前記に同じ。) を示す。)、

5



(式中、 R^5 は前記に同じくし、 R^9 及び R^{10} は同一又と異なっても良く、ホ 10 ルミル基、 C_1 - C_4 アルキルカルボニル基、 C_1 - C_4 アルコキシカルボニル基、フェニルカルボニル基、又は同一若しくは異なっても良く、ハロゲン原子、シアノ基、水酸基、 C_1 - C_4 アルキル基、 C_1 - C_4 アルコキシ基、又は C_1 - C_4 アルコキシカルボニル基から選択される $1\sim 5$ 個の置換基を環上に有する置換フェニルカルボニル基を示し、 R^9 及び R^{10} が一緒になって-0-、-S(0)n-(式中、n は前記に 15 同じ。)、-C0-又は

 $-N(R^8)$

(式中、R®は前記に同じ、。)

で示される基で中断されても良い C_2 - C_6 アルキレン基により $3 \sim 7$ 員環を形成す 20 ることもでき、該 $3 \sim 7$ 員環は 1 以上の同一又は異なっても良いハロゲン原子又 は C_1 - C_4 アルキル基から選択される置換基を有することもできる。)、

 $0 - R^{6}$

(式中、R⁶ は前記に同じ。)、

25

 $S(0)n-R^6$

(式中、R⁶ 及びnは前記に同じ。)、

 $N(R^6)R^7$

WO 98/14437

(式中、R⁶ 及びR⁷ は前記に同じ。)、

 $N=C(R^6)R^7$

(式中、R⁶ 及びR⁷ は前記に同じ。) 又は

5

 $ON=C(R^6)R^7$

(式中、R⁶ 及びR⁷ は前記に同じ。)

を示す。〕

で表される1,2,3-チアジアゾール誘導体又はその塩類。

10 2. R'は水素原子、C₁-C₈ アルキル基、又はハロC₁-C₄ アルキル基を示し、 Aは



15

(式中、 R^2 及び R^3 は同一又は異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、ホルミル基、 C_1 - C_4 アルキル基、 C_1 - C_4 アルキル基、 C_1 - C_4 アルキルスルホニル基、 C_1 - C_4 アルキルスルホニル基、 C_1 - C_4 アルキルスルホニル基、 C_1 - C_4 アルキルスルボニル基、 C_1 - C_4 アルカルボニル基、 C_1 - C_4 アルコキシカルボニル基、 C_1 - C_4 アルキル基、 C_1 - C_4 アルカルボニル基、 C_1 - C_4 アルカルボニル基から選択される $1 \sim 5$ 個の置換基を有する置換フェニル基、フェニルカルボニル基、又は同一若しくは異なっても良く、ハロゲン原子、25 水酸基、シアノ基、 C_1 - C_4 アルキル基、又は C_1 - C_4 アルカルボニル基から選択される $1 \sim 5$ 個の置換基を環上に有する置換フェニルカルボニル基を示し、mは $0 \sim 4$ の整数を示す。)を示す。

BはAの定義中、mが0の場合、シアノ基、同一又は異なっても良く、酸素原子、窒素原子、又は硫黄原子から選択される1~3個のヘテロ原子を有する5~

 $-C(=X)R^4$

15 (式中、 R^4 は水素原子、 C_1 - C_8 アルキル基、ハロ C_1 - C_4 アルキル基、フェニル基、同一又は異なっても良く、ハロゲン原子、シアノ基、水酸基、 C_1 - C_4 アルキル基、 C_1 - C_4 アルコキシ基、又は C_1 - C_4 アルコキシカルボニル基から選択される $1\sim5$ 個の置換基を有する置換フェニル基、又は同一若しくは異なっても良く、酸素原子、窒素原子又は硫黄原子から選択される $1\sim3$ 個のヘテロ原子を有する $5\sim6$ 員ヘテロ環を示し、XはO、S、

NO-R⁶

(式中、R⁶ は後記に示す。)、

 $NN(R^6)R^7$

(式中、 R^6 及び R^7 は同一又は異なっても良く、水素原子、ハロゲン原子、ホルミル基、 C_1 - C_4 アルキル基、 C_2 - C_4 アルケニル基、 C_2 - C_4 アルキルスルホニル基、 C_1 - C_4 アルキルスルホニル基、 C_1 - C_2 アルキルスルボニル基、 C_1 - C_2 アルキルスルボニル基、 C_1 - C_2 アルコキシカルボニル基、フェニル基、同一又は異なって

WO 98/14437 PCT/JP97/03467

も良く、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、C₁-C₄ アルキル基、ハロ C_1-C_4 アルキル基、 C_1-C_4 アルコキシ基、ハロ C_1-C_4 アルコキシ基、アミノ基又 は C_1 - C_4 アルコキシカルボニル基から選択される $1 \sim 5$ 個の置換基を有する置換 フェニル基、フェニルC₁-C4 アルキル基、同一又は異なっても良く、ハロゲン原 5 子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、C₁-C₄ アルキル基、ハロC₁-C₄ アルキル基、 C₁-C₄ アルコキシ基、ハロC₁-C₄ アルコキシ基、アミノ基又はC₁-C₄ アルコキシ カルボニル基から選択される1~5個の置換基を環上に有する置換フェニル() -C, アルキル基、フェニルカルボニル基、同一又は異なっても良く、ハロゲン原 子、水酸基、シアノ基、ニトロ基、C₁-C₄ アルキル基、ハロC₁-C₄ アルキル基、 10 C₁-C₄ アルコキシ基、ハロC₁-C₄ アルコキシ基又はC₁-C₄ アルコキシカルボニル 基から選択される1~5個の置換基を有する置換フェニルカルボニル基、カルバ モイル基、同一又は異なっても良いC₁-C₄アルキル基、フェニル基又は同一若し くは異なっても良く、ハロゲン原子、Cュ-C₄ アルキル基、ハロCュ-C₄ アルキル基、 C_1 - C_4 アルコキシ基又はハロ C_1 - C_4 アルコキシ基から選択される $1 \sim 5$ 個の置換 15 基を有する置換フェニル基から選択される1~2個の置換基を有する置換カルバ モイル基、フェニルスルホニル基、同一又は異なっても良く、ハロゲン原子、水 酸基、シアノ基、ニトロ基、C₁-C₄ アルキル基、C₁-C₄ アルコキシ基又はC₁-C₄ アルコキシカルボニル基から選択される1~5個の置換基を有する置換フェニル スルホニル基、チオカルバモイル基、同一又は異なっても良いC--C』アルキル基 20 又はフェニル基により置換されたチオカルバモイル基、C₁-C4 アルコキシカーボ ンイミドイル基、同一又は異なっても良いC:-C;アルキル基又はフェニル基から 選択される置換基を窒素原子上に有するC₁-C₄アルコキシカーボンイミドイル基、 C₁-C₄ アルキルチオカーボンイミドイル基、同一又は異なっても良いC₁-C₄ アル キル基又はフェニル基から選択される置換基を窒素原子上に有するC₁-C₄ アルキ ルチオカーボンイミドイル基、C₁-C₄ アルキルスルフィニルカーボンイミドイル 基、同一又は異なっても良いC₁-C₄ アルキル基又はフェニル基から選択される置 換基を窒素原子上に有するC₁-C₄ アルキルスルフィニルカーボンイミドイル基、 C_1 - C_4 アルキルスルホニルカーボンイミドイル基、同一又は異なっても良い C_1

-C4 アルキル基又はフェニル基から選択される置換基を窒素原子上に有するC1

WO 98/14437

 $-C_4$ アルキルスルホニルカーボンイミドイル基、アミジノ基、同一又は異なっても良い C_1 - C_6 アルキル基又はフェニル基により置換されたアミジノ基、又は同一若しくは異なっても良く、酸素原子、窒素原子又は硫黄原子から選択される1~3個のヘテロ原子を有する5~6員ヘテロ環を示す。)を示す。)を示す。

5 mが1以上の場合、Bは水素原子、ハロゲン原子、シアノ基、同一又は異なっても良い、酸素原子、窒素原子又は硫黄原子から選択される1~3個のヘテロ原子を有する5~6員ヘテロ環、同一又は異なっても良く、ハロゲン原子、水酸基、シアノ基、メルカプト基、C₁-C₄ アルキル基、C₁-C₄ アルコキシ基、C₁-C₄ アルキルチオ基、カルボニル基、カルボキシル基、カルボキシル基、カルボキシに、C₁ で、アルキル基、アミノ基、カルバモイル基、同一又は異なっても良い1~2個のC₁-C₄ アルキル基、アミノ基、カルバモイル基、同一又は異なっても良い1~2個のC₁-C₄ アルキル基又はフェニル基から選択される置換基を有する置換カルバモイル基、カルバモイルC₁-C₄ アルキル基又はフェニル基から選択される置換基を有する置換カルバモイルC₁-C₄ アルキル基又はフェニル基から選択される置換基を有する置換カルバモイルC₁-C₄ アルキル基又はフェニル基から選択される置換基を有する置換カルバモイルC₁-C₄ アルキル基のら選択される1~3個の置換基を有し、同一又は異なっても良く、酸素原子、窒素原子又は硫黄原子から選択される1~3個のヘテロ原子を有する置換5~6員ヘテロ環、

 $C(=X)R^5$

20

(式中、Xは前記に同じくし、 R^5 は水素原子、 C_1 - C_8 アルキル基、ハロ C_1 - C_4 アルキル基、フェニル基、同一又は異なっても良く、ハロゲン原子、シアノ基、水酸基、 C_1 - C_4 アルキル基、 C_1 - C_4 アルコキシ基、又は C_1 - C_4 アルコキシカルボニル基から選択される $1\sim 5$ 個の置換基を有する置換フェニル基、同一又は25 異なっても良く、酸素原子、窒素原子又は硫黄原子から選択される $1\sim 3$ 個のヘテロ原子を有する $5\sim 6$ 員ヘテロ環、

 $0 - R^{6}$

(式中、R⁶ は前記に同じ。)、

 $S(0)n-R^6$

(式中、n及びR⁶ は前記に同じ。) 又は N(R⁶)R⁷

(式中、R⁶ 及びR⁷ は前記に同じ。) を示す。)、

5

 $0 - R^{6}$

(式中、R⁶ は前記に同じ。)、

 $S(0)n-R^6$

10 (式中、n及びR⁶ は前記に同じ。)、

 $N(R^6)R^7$

(式中、R⁶ 及びR⁷ は前記に同じ。)、

 $N=C(R^6)R^7$

(式中、R⁶ 及びR⁷ は前記に同じ。) 又は

 $ON=C(R^6)R^7$

(式中、R⁶ 及びR⁷ は前記に同じ。)

- 20 で表される請求項1記載の1, 2, 3-チアジアゾール誘導体又はその塩類。
 - 3. 請求項1記載の1,2,3-チアジアゾール誘導体又はその塩類を有効成分として含有することを特徴とする農園芸用病害防除剤。
 - 4. 請求項2記載の1,2,3-チアジアゾール誘導体又はその塩類を有効成分として含有することを特徴とする農園芸用病害防除剤。
- 25 5. 請求項3記載の農園芸用病害防除剤を植物病害の発生が好ましくない植物に対して、その有効量を処理することを特徴とする農園芸用病害防除剤を処理することを特徴とする植物病害の防除方法。
 - 6. 請求項4記載の農園芸用病害防除剤を植物病害の発生が好ましくない植物に対して、その有効量を処理することを特徴とする農園芸用病害防除剤を処理す

ることを特徴とする植物病害の防除方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/03467

	ASSIFICATION OF SUBJECT MATTER					
Int	. C1 ⁶ C07D285/06, C07D417/	04, A01N43/82				
According	to International Patent Classification (IPC) or to both	national classification and IPC				
	LDS SEARCHED					
	ocumentation searched (classification system followed b					
Int	. C16 C07D285/00-285/14, A	01N43/00-92				
Documenta	tion searched other than minimum documentation to the	extent that such documents are included in the	e fields searched			
	ata base consulted during the international search (name (STN), REGISTRY (STN)	of data base and, where practicable, search t	erms used)			
C. DOCU	MENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT					
Category*	Citation of document, with indication, where a	ppropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.			
A	JP, 7-252242, A2 (Sagami Cl Center, Dainippon Ink & Che October 3, 1995 (03. 10. 99	emicals, Inc.),	1 - 6			
PA	WO, 96/29871, A2 (Nihon Nohyaku Co., Ltd.), October 3, 1996 (03. 10. 96) & AU, 9650159, A & JP, 8-325110, A					
PA	WO, 97/12863, A1 (Shionogi & Co., Ltd.), April 10, 1997 (10. 04. 97) & AU, 9670950, A					
PA	JP, 9-249665, A2 (Sagami Cl Center, Dainippon Ink & Che September 22, 1997 (22. 09	1 - 6				
A	A WO, 95/01340, A1 (Nissan Chemical Industries, Ltd.), January 12, 1995 (12. 01. 95) & JP, 7-304748, A & EP, 707000, A1					
X Furthe	er documents are listed in the continuation of Box C.	See patent family annex.				
"A" docume	categories of cited documents: nt defining the general state of the art which is not considered particular relevance	"T" later document published after the inter date and not in conflict with the applic the principle or theory underlying the	cation but cited to understand			
"E" earlier d	locument but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the	claimed invention cannot be			
cited to	nt which may throw doubts on priority claim(s) or which is establish the publication date of another citation or other	step when the document is taken alone	e			
'O" docume means	special reason (as specified) "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination					
"P" docume the prior						
Date of the a	actual completion of the international search	Date of mailing of the international sear	ch report			
Dece	December 22, 1997 (22. 12. 97) January 13, 1998 (13. 01. 98)					
Name and m	ailing address of the ISA/	Authorized officer				
Japa	anese Patent Office					
Facsimile No	0.	Telephone No.				

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP97/03467

		PC1/0.	P9//U346/
C (Continu	uation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant	ant passages	Relevant to claim No
A	WO, 95/07278, A1 (Du Pont de Nemours, E Co.), March 16, 1995 (16. 03. 95) & AU, 9475518, A	.I., and	1 - 6
А	EP, 280275, A2 (Mitsubishi Chemical Cor August 31, 1988 (31. 08. 88) & BR, 8800876, A & JP, 63-258858, A & JP, 2-000175, A & US, 4914097, A & US, 4956375, A & DE, 3870478, G & CA, 1304380, C & ES, 2030777, T3	p.),	1 - 6
A	& CA, 1304380, C & ES, 2030777, T3 JP, 70-27573, B (Takeda Chemical Indust. Ltd.), September 9, 1970 (09. 09. 70) (Family:	•	1 - 6

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC)) Int. CL. ⁶ C07D285/06, C07D417/04, A01N43/82				
B. 調査を行った分野 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC)) Int. CL. ⁶ C07D285/00-285/14, A01N43/00-92				
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの				
国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語) CAS (STN), REGISTRY (STN)				
	ると認められる文献			
引用文献の			関連する	
カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連すると JP, 7-252242, A2 (財団法人相模中央化学研究所	こさは、その関連する箇所の表示	請求の範囲の番号	
A	JP, 7-252242, A2 (財団法人相模中央化字研先形 3.10月.1995 (03.10.95) ファミリーなし	(7、人日本インギ化学工業株式会社)	1-6	
PA	WO, 96/29871, A2 (日本農薬株式会社) 3.10月.1996 (03.10.96) &AU, 9650159, A &JP, 8-325110, A		1-6	
PA	WO, 97/12863, A1 (塩野義製薬株式会社) 10.4月.1997 (10.04.97) &AU, 9670950, A		1-6	
▼ C欄の続きにも文献が列挙されている。			紙を参照。	
* 引用文献のカテゴリー 「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す) 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願		の日の後に公表された文献 「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって て出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理 論の理解のために引用するもの 「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明 の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以 上の文献との、当業者にとって自明である組合せに よって進歩性がないと考えられるもの 「&」同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 22.12.97		国際調査報告の発送日 13.01.98		
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 郵便番号100		特許庁審査官(権限のある職員) 齋藤 恵		
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		電話番号 03-3581-1101	内線 6850	

関連すると認められる文献		
引用文献名 及び一部の簡所が関連するときけ その関連する第四の事子	関連する	
JP, 9-249665, A2 (財団法人相模中央化学研究所、大日本インキ化学工業株式会社) 22. 9月. 1997 (22. 09. 97)	請求の範囲の番号 1-6	
WO, 95/01340, A1 (日産化学工業株式会社) 12.1月.1995 (12.01.95) &JP, 7-304748, A &EP, 707000, A1,	1-6	
WO, 95/07278, A1 (DU PONT DE NEMOURS, E. I., AND CO.) 16.3月.1995 (16.03.95) &AU, 9475518, A	1-6	
EP, 280275, A2 (三菱化成株式会社) 31. 8月. 1988 (31. 08. 88) &BR, 8800876, A &JP, 63-258858, A &JP, 2-000175, A &US, 4914097, A &US, 4956375, A &DE, 3870478, G &CA, 1304380, C &ES, 2030777, T3	1-6	
JP, 70-27573, B (武田薬品工業株式会社) 9.9月.1970 (09.09.70) ファミリーなし	1-6	
	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示 JP, 9-249665, A2 (財団法人相模中央化学研究所、大日本インキ化学工業株式会社) 22. 9月. 1997 (22. 09. 97) ファミリーなし W0, 95/01340, A1 (日産化学工業株式会社) 12. 1月. 1995 (12. 01. 95) &JP, 7-304748, A &EP, 707000, A1, W0, 95/07278, A1 (DU PONT DE NEMOURS, E. I., AND CO.) 16. 3月. 1995 (16. 03. 95) &AU, 9475518, A EP, 280275, A2 (三菱化成株式会社) 31. 8月. 1988 (31. 08. 88) &BR, 8800876, A &JP, 63-258858, A &JP, 63-258858, A &JP, 2-000175, A &US, 4914097, A &US, 4956375, A &DE, 3870478, G &CA, 1304380, C &ES, 2030777, T3 JP, 70-27573, B (武田薬品工業株式会社) 9. 9月. 1970 (09. 09. 70)	